

Derivate des α -Picolyl- und α -Lutidylalkins.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

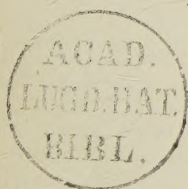
Donnerstag, den 31. Januar 1907, mittags 12 $\frac{1}{4}$ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Alfred Grosse,

Assistent am chemischen Institut der Universität.



Opponenten:

Herr Dr. phil. **Ph. Plöcker**

Herr cand. phil. **Franz Riegner**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1907.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der
Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg**.

Meinen Eltern
in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1905 bis Juli 1906 im Chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Dem Direktor dieses Instituts, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

erlaube ich mir für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen wie für die Förderung, die meine Studien durch ihn erfuhren, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich

Herrn Dr. Karl Löffler

verpflichtet, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke. Die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben und das ausserordentliche Interesse, welches er mir gegenüber bekundete, werden mir immer in dankbarer Erinnerung bleiben.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ferner gestatte ich mir den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. O. Lummer

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen besten
Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich den Herren

Privat-Dozent Dr. Herz

und

Dr. G. Baumann

für die Förderung, die sie meinen Studien angedeihen
liessen.

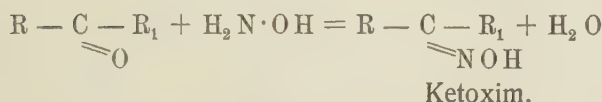
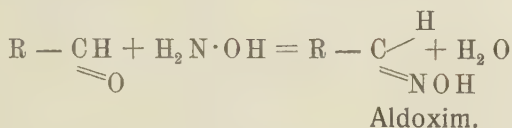
Die Entwicklung der Atomverkettungstheorie zur Lehre von der räumlichen Konfiguration der Moleküle, der Stereochemie, wurde durch das Bestreben hervorgerufen, die immer zahlreicher werdenden Isomeriefälle, d. h. Fälle, in denen Gleichheit der prozentischen Zusammensetzung mit Gleichheit der Molekulargrösse zusammentrifft, in genügender Weise zu erklären. Die Atomverkettungstheorie hatte von vornherein sich keine andere Aufgabe gestellt als die Reihenfolge zu ermitteln, nach der die einzelnen Atome mit einander verknüpft sind und schliesslich zu entscheiden, in welcher besonders 'naher Beziehung jedes einzelne Atom zu den übrigen steht. Aber diese ihre Aufgabe zeigt auch sofort die Beschränkung, die sich jene Theorie bezüglich der Erklärung der Atomlagerung auferlegt hat. Denn es ist nicht schwer einzusehen, dass die Atome trotz gleicher Art der Verkettung dennoch zu verschiedenartigen räumlichen Gebilden zusammentreten können, eine Möglichkeit, durch die eine grössere Anzahl von Isomeren, als sie vom Standpunkte der älteren Strukturlehren sich ergeben würden, leicht zu erklären sind. Die Erfahrung hat nun tatsächlich gezeigt, dass nicht alle Fälle von Isomerie durch einfache Annahme von Strukturverschiedenheit gemäss der Atomverkettungstheorie zu deuten sind, und so veranlassten derartig beobachtete Fälle den Uebergang zu einer Theorie, durch welche dieselben unter Annahme einer räumlichen Konfiguration der Moleküle in vollkommener Uebereinstimmung mit ihr gebracht werden konnten, veranlassten in einem Wort den Uebergang der Atomverkettungstheorie zur Stereochemie, der Lehre von

den räumlichen Verhältnissen der Moleküle. Und zwar waren es hauptsächlich eine grössere Anzahl von organischen Verbindungen, die in verschiedenartigen Modifikationen auftretend und sich durch ihr Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl als verschieden erweisend, diesen Uebergang bewerkstelligten. Pasteur war der erste, der durch seine denkwürdigen und mühevollen Untersuchungen über die Weinsäure zu der Ueberzeugung gelangte, dass die optische Aktivität eines Moleküls auf der Asymmetrie desselben beruht, eine Idee, die durch die voneinander unabhängigen und im grossen ganzen übereinstimmenden Untersuchungen von van't Hoff und Le Bel weiterhin zu einer äusserst fruchtbaren Theorie von der Lagerung der Atome im Raume entwickelt wurde.

Wie bekannt, waren es zunächst nur Kohlenstoffverbindungen und das sogenannte „asymmetrische“ Kohlenstoffatom, die in den näheren Bereich der Untersuchungen der beiden Gelehrten gezogen wurden, und erst später erfuhren auch die Verbindungen mit Doppelbindungen durch van't Hoff und J. Wislicenus und ferner die ringförmigen Verbindungen seitens van't Hoffs und von Baeyer's eine eingehendere Untersuchung. Doch schon längst ist die Lehre von der räumlichen Konfiguration nicht mehr ausschliesslich eine Disziplin, die nur auf Verbindungen, deren Atome bzw. Atomgruppen an Kohlenstoff gebunden sind, Bezug hätte. Gerade etwa die letzten 15 Jahre haben die Tatsache gezeitigt, dass ausser bei rein kohlenstoffhaltigen Kernen auch bei Molekülen, die andere mehrwertige Elemente als Kohlenstoff enthielten, Erwägungen stereochemischer Art Platz greifen mussten, so bei den vierwertigen Elementen, Zinn, Schwefel, Selen durch Pope, bei dem dreiwertigen Stickstoff durch Hantzsch und Werner und Ladenburg und endlich bei dem fünfwertigen Stickstoff durch Le Bel, Wedekind, Pope, Kipping und Jones.

Die Isomeriefälle von stickstoffhaltigen Verbindungen, die den Stickstoff in seiner dreiwertigen Form enthalten

und bei denen die zu Tage tretende Isomerie auf keinen Fall auf Kohlenstoffbindungen zurückzuführen war, haben zuerst durch Werner und Hantzsch¹⁾ eine Deutung erfahren und zwar anlässlich der Beobachtungen, die man an Hydroxylaminderivaten machen konnte. Hydroxylamin geht, wie bekannt, sehr leicht mit Aldehyden und Ketonen typische Verbindungen ein, die sogenannten Oxime, die nach ihrer Muttersubstanz als Aldoxime und Ketoxime bezeichnet werden:



Wie wir aus diesen Formeln ersehen, tritt der Stickstoff in doppeltgebundener Form auf, und dieser Umstand lässt leicht einen Vergleich mit den Aethylenderivaten zu, indem an die Stelle einer Methingruppe $=\text{CH}-$ der ebenfalls dreiwertige Stickstoff $=\text{N}-$ eintritt. Wie nun bei einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen Stereoisomerie auftreten kann, so müsste in übereinstimmender Weise bei einer Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff ebenfalls dieselbe Erscheinung erfolgen können, falls die 3. Valenz nicht in die Ebene der beiden anderen fällt, kurz es müssten den beim Kohlenstoff auftretenden Isomeren:

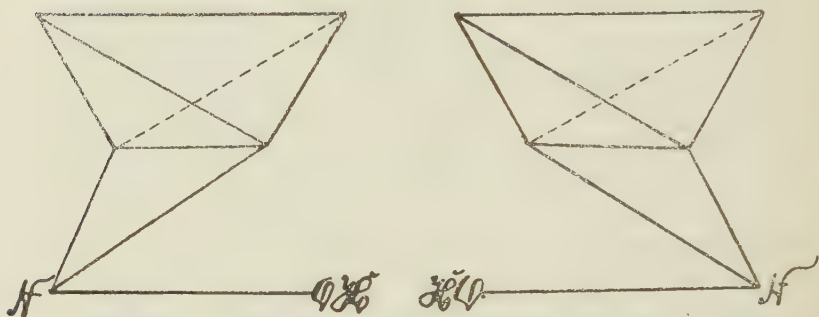


die beim Stickstoff analogen Konfigurationen



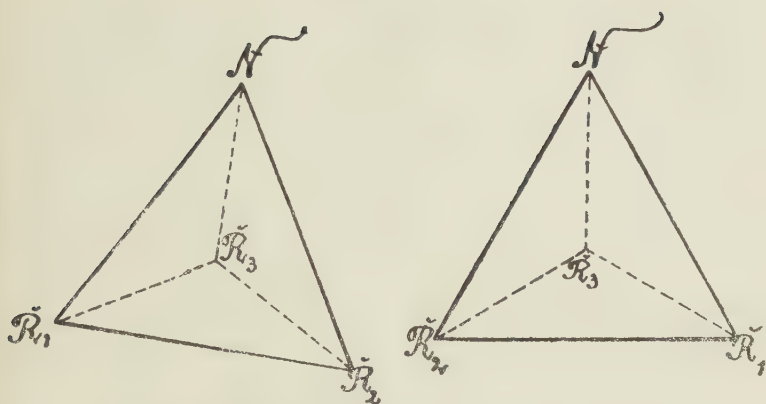
¹⁾ Ber. 23,11.

entsprechen. Nimmt man weiter an, dass die mit einem dreiwertigen Stickstoffatom verbundenen Gruppen sich an den Ecken eines regulären Tetraëders befinden, dessen vierte Ecke von dem Stickstoffatom selbst eingenommen wird, so veranschaulichen folgende Symbole die „syn“ und „anti“ Konfiguration der Oxime:



Tatsächlich hat sich nun ein reiches Beweismaterial für die Annahme einer derartigen Stickstoffisomerie herbeischaffen¹⁾ und eine gewisse Analogie mit der Maläin- und Fumarsäureisomerie feststellen lassen. Ginge nun die Analogie zwischen dreiwertigem Stickstoff und Kohlenstoff weiter, so müsste in Uebereinstimmung mit der Tatsache, dass Körper von der allgemeinen Form $\text{CH R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$ in optisch-aktiven Isomeren auftreten können, in gleicher Weise Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{NR}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$ dieselbe Fähigkeit zukommen. Und derartige Fälle würden dann durch folgende Formen dargestellt werden:

¹⁾ Siehe unter anderem auch: Hantzsch, Ber. 24,4018. Smith, Ber. 24,4025.



Untersuchungen diesbezüglicher Art sind verschiedentlich gemacht worden, indes, wie von vornherein bemerkt sein soll, führten sie lediglich zu einem negativen Ergebnis. Erinnt sei an den Versuch Krafts¹⁾, Benzylaethylamin und p-Tolyldiazin zu spalten, weiter an die Experimente von Behrend und König²⁾ mit β -Benzylhydroxylamin und endlich an Ladenburgs Versuche, Methylanilin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydropyridin³⁾ in die aktiven Komponenten zu zerlegen. In keinem der angeführten Fälle gelang es, die optisch-aktiven Verbindungen zu erhalten.

In neuester Zeit waren es Kipping und Salway, die die Versuche zu Isomeren der oben angeführten Art zu gelangen, fortsetzten⁴⁾. Da zur Entdeckung und Feststellung der Asymmetrie in Basen, bei denen diese durch Vorhandensein eines Kohlenstoffatoms hervorgerufen war, bereits mit Erfolg⁵⁾, die Einwirkung eines äusserlich kompensierten Säurechlorides zur Anwendung gelangt war, erschien es bei ihnen wahrscheinlich, dass bei dreiwertigen

¹⁾ Ber. 23,2780.

²⁾ Ann. 263,175.

³⁾ Ber. 26,864.

⁴⁾ Proc. Chem. Soc. 20,39—41. J. Chem. Soc. 85,438—55.

⁵⁾ Kipping u. Hall. Journ. Chem. Soc. 79,444.

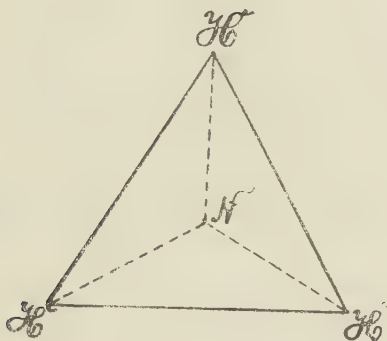
asymmetrischen Stickstoffverbindungen die Asymmetrie in ganz ähnlicher Weise bewiesen werden könnte. Doch misslang es ihnen, die Existenz von Isomeren zu zeigen bei der Einwirkung von dl-Benzylmethylacetylchlorid auf Methylanilin, p-Toluidin, Benzylanilin und Phenylhydrazin. Und ebenso hatte die Behandlung von p-Toluidin und Benzylanilin mit optisch aktivem Benzylmethylacetylchlorid ein negatives Resultat. Hatte die Einführung eines Zentrums der Asymmetrie nicht den gewünschten Erfolg, so konnte immerhin die Einführung eines zweiten Zentrums der Asymmetrie denselben herbeiführen, falls enantiomorphe Abkömmlinge von dreiwertigem Stickstoff überhaupt existenzfähig waren. Die Reaktionsprodukte von d-Benzylmethylacetylchlorid und l-Methylanilin, d-Hydrindamin, l-Methylhydrindamin und l-Phenyläthylamin behielten jedoch ihren eigenartigen Charakter bei, und so kamen Kipping und Salway auf grund ihrer Untersuchungen zu folgendem Schluss:

Die drei Radikale liegen zusammen mit dem dreiwertigen Stickstoffatom in einer Ebene, zwei von den Radikalen sind immer symmetrisch gelegen in Bezug auf das dritte, und die ganze Gruppierung ist die überhaupt möglichst symmetrische.

In gewissem Gegensatz zu den Anschauungen von Kipping und Salway, die es als durchaus sicher erachten, dass bei Verbindungen von dem Typus $Na bc$ der Stickstoff mit den drei Radikalen sich in einer Ebene befindet, stehen die von Ossian Aschan angeführten Gesichtspunkte¹⁾, die hauptsächlich geometrische wie mechanische Verhältnisse mit berücksichtigen. Aschan nimmt in Uebereinstimmung mit den Grundprinzipien der Mechanik an: Wenn die Valenzen eines mehrwertigen Elementes durch ein und dieselbe Gruppe gesättigt sind, so erfahren die Valenzrichtungen eine möglichst stabile, symmetrische Anordnung, wofern man von den intramolekularen Be-

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 46, 320.

wegungen absieht. Im Ammoniak sind demnach die drei Wasserstoffatome an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks gelegen:

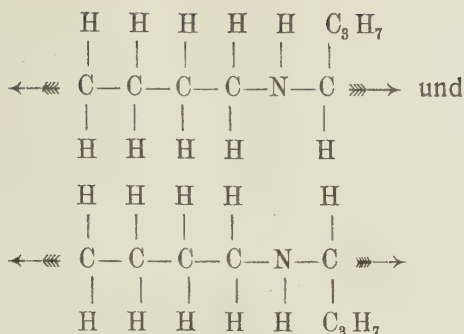


im Molekül des Wassers bilden die beiden Valenzen des Sauerstoffes eine Gerade und im Methan CH_4 erscheint Aschan das reguläre Tetraëder als wahrscheinlichste Form des Moleküls. Anders nun, wenn die Gruppen verschieden sind. Alsdann werden sich auch chemische Kräfte geltend machen, und zwar Kräfte, die aus den Anziehungen bzw. Abstossungen der einzelnen Gruppen hervorgehen und die Symmetrie des ursprünglich symmetrischen Gebildes stören werden. Auf Grund dieser Ueberlegung erscheint bei Verbindungen des Typus Nabc eine Ausdehnung im Raume und demgemäss auch eine Stereo-merie desselben möglich. Wenn man nun Isomerie bisher noch nicht bei tertiären Aminen mit drei verschiedenen Alkyl- bzw. Acylgruppen hat beobachten können, so mag dieser Umstand vielleicht einmal darauf zurück-zuführen sein, dass die drei Gruppen chemisch ausser-ordentlich ähnlich sind und demgemäss eine Abweichung von der Anordnung in der Ebene nur sehr klein sein würde, das andere Mal auch darauf, dass die Valenzlagen beim Stickstoff eine weit geringere Stabilität aufweisen.

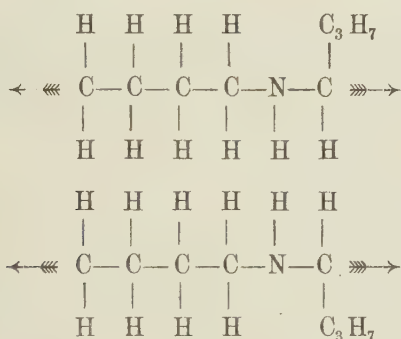
Diese geistvollen Ausführungen Aschans, die meiner Meinung nach uns am besten ein Bild von der Art und Beschaffenheit der Valenzlagen und Valenzrichtungen beim dreiwertigen Stickstoff geben, sind eigentlich leicht in Uebereinstimmung mit der Ladenburg'schen Hypothese des asymmetrischen Stickstoffs zu bringen, die er beim Isoconiin erstmalig aufstellte. Beim Destillieren von salzsaurem d-Coniin mit Zinkstaub konnte Ladenburg¹⁾ das Entstehen einer mit dem Coniin isomeren Base nachweisen, die, obwohl in vielen ihrer Eigenschaften mit dem Coniin grösste Aehnlichkeit zeigend, doch gewisse Abweichungen aufwies und die trotz der mannigfachen Einwendungen besonders seitens Marckwald's unbedingt als ein Individuum angesehen werden muss. Bei der Darstellung des Isopipecolins²⁾ und des Isostilbazolins stiess Ladenburg auf ganz ähnliche Verhältnisse und besonders die Untersuchungen beim Isostilbazolin geben uns einen unumstösslichen Beweis von dem Vorhandensein desselben als eines Individuums. Erklärt werden diese Verhältnisse durch die folgende Hypothese: Nimmt man an, dass beim Piperidin und bei ähnlichen ringförmigen Gebilden die den Ring bildenden Atome mit ihren Valenzen in einer Ebene liegen, während die Wasserstoffatome wie die dritte Valenz des Stickstoffs — die räumliche — ihr nicht angehören, so wird schon bei den Monosubstitutionsprodukten des Piperidins eine Aenderung der Verhältnisse eintreten. Einmal kann die vorhandene Alkylgruppe mit der räumlichen Stickstoffvalenz auf derselben, das andere Mal auf der entgegengesetzten Seite der Ebene sich befinden. Denkt man sich nun den Piperidinring an einer Stelle aufgeschnitten und auf die Ebene des Papiers projiziert, so erhält man folgendes Schema:

¹⁾ Ber. 26,854.

²⁾ Ber. 26,860. 27,853.



Willkürlich angenommen, dass dem d- und l-Coniin diese Darstellung entspreche, die nach Baeyer die sogenannte cis-Stellung wäre, so würde den beiden Isoconiinen (deren Rechtsform nur bekannt ist), die Transstellung zukommen:



Bedingung für diese Isomerie ist, wie wir gesehen haben, dass die dritte Valenz des Stickstoffes nicht mit dem Piperidinring in einer Ebene liegt, sondern aus ihr herausfällt, eine Bedingung, die mit der weiter unten angeführten Hypothese von Jones, dass in jedem Falle die drei Valenzrichtungen mit dem Stickstoffatom in einer Ebene liegen müssen, in striktem Widerspruch steht, die sich jedoch wie schon bemerkt, mit den Anschauungen Aschan's¹⁾, der ja betont, dass „stereochemische Erscheinungen hauptsächlich in Verhältnissen geometrischer

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 46,293.

bezw. mechanischer Art 'begründet sind', gut vereinen lassen. Dadurch, dass zwei der Valenzrichtungen dem Piperidinring angehören und somit von vornherein festgelegt sind und zwar in grosser Stabilität und nur noch die dritte die Fähigkeit besitzt, sich frei verschieben zu können, ist es wohl erklärlich, dass bei der Einstellung des Gleichgewichtes, wo Anziehung bezw. Abstossung zwischen den drei Gruppen und dem Stickstoffatom stattfindet, die dritte Valenz, weil allein noch frei beweglich, den etwas gezwungenen Verhältnissen Rechnung tragen wird und zwar in der Weise, dass sie aus der Ebene heraustritt¹⁾.

Bei dem fünfwertigen Stickstoff nun setzt verhältnismässig frühzeitig schon eine Bewegung ein, die räumliche Lagerungsart der mit ihm verbundenen Atome- bezw. Atomgruppen in der Molekel in Betracht zu ziehen.

¹⁾ Eine ähnliche Isomerie im Sinne des Ladenburg'schen Isoconiins und Isostilbazolins dürfte bei dem von v. Braun¹⁾ bei der Trennung der Coniumalkaloide erhaltenen methylierten Coniin vorliegen. Die spezifische Drehung dieser Base in alkoholischer Lösung ergab sich zu $[\alpha]_D^{25} = - 35.66'$, während der Drehungswinkel von d-Methylconiin zu $+ 81.33'$ ²⁾ und der von l-Methylconiin zu $- 81.92'$ ³⁾ gefunden war. Analog mit dem Verhalten des Coniins in alkoholischer Lösung wird die Drehung der Braunschen Base in Wahrheit etwas grösser sein, jedoch sicherlich nicht $+ 81^\circ$ betragen. Dass hier nicht ein Gemenge von viel d-Methylconiin mit wenig l-Methylconiin vorliegt, geht aus dem Umstand hervor, dass die Salze einen vollkommen einheitlichen Charakter zeigen und sich von den Salzen der beiden letztgenannten Basen wesentlich unterscheiden. Eine nähere Untersuchung hat sich v. Braun noch vorbehalten.

¹⁾ Ber. 38,3108.

²⁾ Wollfenstein. B. 27,2614.

³⁾ Ahrens, B. 35,1333.

Und es war kein anderer als J. Wislicenus, der als erster im Jahre 1877 auf der Naturforscherversammlung in München die Ansicht aussprach, dass er die Ausdehnung der van't Hoff'schen Theorie als vollkommen berechtigte Erweiterung unserer chemischen Anschauungen auf den fünfwertigen Stickstoff für notwendig halte.“ Indess ziemlich spärlich waren zunächst die Untersuchungen über die sterischen Verhältnisse des Stickstoffs und erst etwa Mitte der neunziger Jahre können wir eine ausführlichere Bearbeitung dieses Gebietes feststellen, über das wir in jüngster Zeit durch die Arbeit von Jones nunmehr einigermaßen orientiert zu sein scheinen.

In aller Kürze seien im folgenden nur die bisherigen theoretischen wie experimentiellen Untersuchungen skizziert¹⁾. Das Jahr 1851 ist für die Geschichte des fünfwertigen Stickstoffs deswegen bemerkenswert, weil in ihm seine erste asymmetrische Verbindung in Gestalt des Methyläthylamylphenylammoniumchlorides oder vielmehr des Chloroplatinates dieses Ammoniumsalzes von A. W. Hofmann²⁾ entdeckt worden ist. Weiterhin seien die Arbeiten von Viktor Meyer und Lecco³⁾ über die Konstitution von Ammoniumverbindungen und des Salmiaks angeführt, aus denen zu folgern war, dass der Stickstoff in derartigen Verbindungen fünf gleichwertige Valenzen besitzen müsse.

Bereits im Jahre 1881 gibt uns van't Hoff⁴⁾ ein Modell für den pentavalenten Stickstoff: In dem Mittelpunkt eines Würfels denkt er sich den Sitz des Stickstoffatoms, von dem nach fünf Ecken desselben die fünf Valenzrichtungen ausgehen. Erklärt werden soll gleichzeitig auch durch dieses Modell die Möglichkeit von Isomeren des Typus $(R^1)_5R^2NCl$.

¹⁾ siehe Wedekind. Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. Leipzig 1899.

²⁾ Ann. d. Chem. 79, 14.

³⁾ Ann. d. Chem. 180, 170—191. Ber. 7, 1747. 8, 233 u. 936.

⁴⁾ siehe van't Hoff „Ansichten über die organische Chemie“.

Wunderlich¹⁾ dagegen sucht die Verhältnisse beim Uebergang des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen zu veranschaulichen.

Unter der Annahme eines räumlichen Bildes

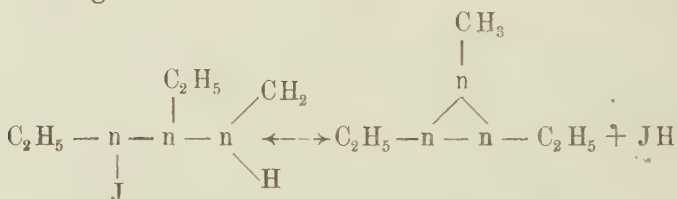


für den dreiwertigen Stickstoff, meint er, seien Isomere von Typus



ausgeschlossen.

Würde dieser Ring gesprengt, so müsse der dreiwertige Stickstoff in seine fünfwertige Form übergehen und umgekehrt:



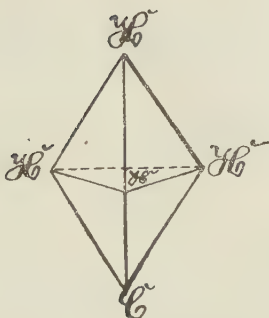
Claus und Hirzel²⁾ glaubten durch die Tatsache, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf quaternäre Ammoniumderivate des Anilins die kohlenstoffreichsten Alkylreste abgespalten werden, den Schluss ziehen zu dürfen, dass es gleichgültig sei, in welcher Reihenfolge die Einführung der drei Alkylreste in den Stickstoff des Anilins erfolge, eine Ansicht, gegen die indessen von Wedekind³⁾ auf Grund von Bedenken experimenteller wie theoretischer Art Einspruch erhoben wird. Inzwischen stellte C. Willgerodt⁴⁾ ein neues Modell auf, das durch ein Doppeltetraëder veranschaulicht wird:

¹⁾ Wunderlich „Konfiguration organischer Moleküle“, Würzburg 1886.

²⁾ B. 19,2785—2791, siehe auch Claus u. Howitz, B. 17,1324.

³⁾ Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. S. 4. Leipzig 1899.

⁴⁾ Jour. f. prakt. Chemie 41,291.



Inmitten desselben, wird angenommen, ruhe der Stickstoff; die drei Hauptvalenzlagen liegen in den Ecken der gleichseitigen Dreiecksebene, in der die beiden Tetraëder zusammenstossen. Die beiden übrigen Valenzrichtungen gehen nach den noch freien Ecken der Doppelpyramide. Und zu ganz ähnlichen Ergebnissen kamen unabhängig von ihm G. J. Busch und J. E. March¹⁾: der Stickstoff ist fünfwertig und bei Verbindungen, in denen er dreiwertig auftritt, haben wir es mit dissoziierten Molekeln zu tun, in welchen die zwei Bindungen zu schwach sind, um bei der Beobachtungstemperatur zwei Molekeln zu befähigen aneinander zu haften.

Behrend kam, ausgehend von der Voraussetzung, dass die Lage der mit dem Stickstoff verknüpften Radikale abhängig sei von der gegenseitigen An- und Abstossung zu folgender Theorie²⁾: „Durch die Mittelpunkte der drei Atomgruppen, welche im Ammoniak und dessen Substituenten mit dem Stickstoff verbunden sind, kann man sich stets eine Ebene gelegt denken. Die Lage der Punkte, in denen sich die beiden anderen Radikale (positives und negatives) anlagern, ist zu der erwähnten Ebene von vornherein fixiert. Das Ammoniak hat also einen positiven und einen negativen Pol. Ersetzt man im Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Radikale

¹⁾ Journ. of the chem. soc. 53,656.

²⁾ Ber. 23,454.



Fig. 2.



Fig. 3.

(1—3), so sind diese zwei Konfigurationen (Fig. 2 und 3) möglich.

Diese werden sich physikalisch vermutlich wenig oder gar nicht unterscheiden, aber die Salze werden sich zu einander verhalten, wie die beiden aktiven Weinsäuren!



Fig. 4.

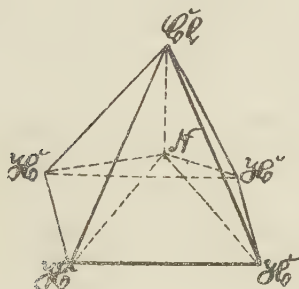
Ferner ist ein weiterer in beiden Fällen identischer Gleichgewichtszustand denkbar, welcher durch die vorstehende Fig. 4 illustriert wird.

Die Ebene braucht hier nicht dieselbe zu sein, wie in der Fig. 2 und 3, ebensowenig, wie der Schnittpunkt der Linien den Mittelpunkt des Stickstoffatoms andeuten soll.

Einen grossen Fortschritt in der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes bedeutet die Konstruktion eines neuen Modells von C. A. Bischoff¹⁾. Bischoff war überzeugt, dass das Piperazin ebenso wie das Hexamethylen in zwei Formen zu erwarten sei, unter der Voraussetzung, dass die den Atomen eigenen Valenzwinkel in den Ringbildern ohne Spannung vorhanden sind. Als

¹⁾ Ber. 23, 1976.

Vertreter für fünfwertige Stickstoffverbindungen stellte er das Chlorammonium durch folgende Figur dar:



durch die sehr gut zum Ausdruck gebracht wird, dass die fünfte Valenz, in diesem Falle die des negativen Chloratoms, weil von den vier übrigen verschieden, eine besondere Richtung einnehmen muss.

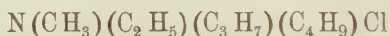
In zusammenhängender Weise besprach C. Willgerodt auf der 63. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte die stereochemischen Verhältnisse der Elemente der Stickstoffgruppe. Die Konstruktion der richtigen Raumformel dieser Elemente sei wegen ihrer Plurivalenz schwierig. Die möglichen Konfigurationen fünfwertiger Atome A^V könnten auf folgende Grundverhältnisse zurückgeführt werden. Von den Valenzen könnten:

- a) 5 in einer Ebene
- b) 4 " " "
- c) 3 " " "
- d) 2 " " "

liegen.

Und unter Zugrundelegung dieser Anschauung entwickelt Willgerodt seine stereochemischen Betrachtungen und stellt für den Stickstoff gemäss c) von neuem sein bereits weiter oben besprochenes Doppeltetraeder als Modell auf.

Le Bel war es, dem es 1891 gelang, experimentelle Tatsachen von ganz hervorragender Bedeutung für die Stereochemie des Stickstoffes zu Tage zu fördern. Er war der erste, der die Aktivität von Ammoniumverbindungen vom Typus NabcdHlg — von Verbindungen also, die fünf verschiedene Substituenten an ein Stickstoffatom gebunden enthalten, — nachweisen und somit eine Analogie zwischen asymmetrischem Kohlenstoff und asymmetrischem Stickstoff konstituieren konnte. Seine Beobachtungen machte er an dem Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid, das er mit Hilfe einer *Penicillium*kultur aktivieren konnte¹⁾. Mit grossem Misstrauen wurde indes diese Tatsache aufgenommen, nur erwähnt sei eine Aeussderung van't Hoff's²⁾: „Vollständigkeitshalber sei in Bezug auf Stickstoff- und Kohlenstoffderivate noch erwähnt, dass Le Bel die Verbindung



optisch aktiv erhalten haben will, dass die Drehung sich verlor und seitdem die betreffende Form nicht mehr erhalten werden konnte!“ Auch W. Marckwald und A. v. Droste-Huelshoff³⁾ zweifelten Le Bel's Versuche an und zu Ergebnissen, ganz analog diesen, wollte Wedekind⁴⁾ gleichfalls gekommen sein. Indess entgegen all diesen Einwänden konnte Le Bel endgültig 1899⁵⁾ den einwandsfreien Beweis erbringen, dass tatsächlich die von ihm 1891 angenommene Analogie zwischen asymmetrischem Stickstoff und Kohlenstoff vorhanden sei.

Gerade der Umstand, dass man an diese weitgehende Analogie nicht glauben wollte, sondern sich vielmehr Mühe gab, eine sogenannte inaktive Isomerie zu entdecken,

¹⁾ C. r. 112,724. 129,548. Ber. 33,1003.

²⁾ Vortrag, gehalten im naturw. Ferienkurs. zu Berlin. (Z. f. d. physik. u. chem. Unterricht XI, Heft I, S. 28).

³⁾ Ber. 32,560—564.

⁴⁾ Wedekind, zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. Leipzig 99. S. 9. Fussnote 2.

⁵⁾ C. r. 129,548. Ber. 33,1003.

die man bis zum vorigen Jahre noch als tatsächlich feststehend betrachtete, hat die Aufklärung, die wir jetzt von den sterischen Verhältnissen von unsymmetrischen Stickstoffderivaten haben, lange verzögert und hinausgeschoben. Die ersten Versuche, Anhaltspunkte für das Vorhandensein inaktiver Isomerie aufzufinden, rühren ebenfalls von Le Bel¹⁾ her, der beim Chloroplatinat des Trimethylisobutylammoniums zwei Formen entdeckt haben wollte, und zwar sollten nach seiner Ansicht, nicht nur zwei Chloroplatinate, sondern auch zwei Chloride existieren, von denen das beständige dem unbeständigen Platinsalze entspräche.

Wie Le Bel, so versuchten auch Schryver und Collie²⁾ diesem Problem näher zu treten. Sie stellten das Chloroplatinat des Diäthylmethylisoamylammoniums auf dreierlei Art dar und wollten unter verschiedenen Versuchsbedingungen schliesslich zweierlei Arten von Krystallen dabei gefunden haben, eine Entdeckung, die sie zu der Behauptung führte „dass die Verschiedenheit in der Krystallform hervorgerufen sei durch verschiedene Lagerungen der Radikale Aethyl, Methyl, Amyl und Chlor um das Stickstoffatom, und dass daher die Existenz von Stereoisomeren in dem Falle der quaternären Ammoniumverbindungen möglich sei.“

Dies wären, in kurzen Umrissen skizziert, die bis 1899 erschienenen wichtigsten Arbeiten über die Kenntnis des pentavalenten Stickstoffatoms und auf diesem Material bauen sich die neueren Untersuchungen auf. Zunächst seien die Untersuchungen über die Lagerungen der Atomgruppen bei substituierten Ammoniumverbindungen besprochen.

Man nahm an, dass Isomere von substituierten Ammoniumverbindungen des Typus Na_3bX existenzfähig wären. Der erste, der diese Annahme machte und dafür auch einen Beweis erbracht haben wollte, war Le Bel.

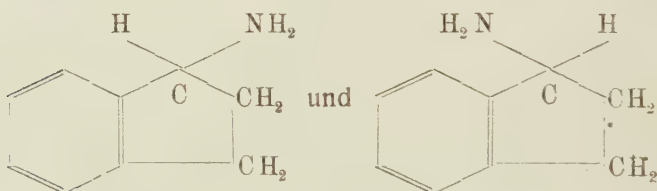
¹⁾ Le Bel. C. r. **110**, 145. **116**, 513.

²⁾ Chem. News. **63**, 174.

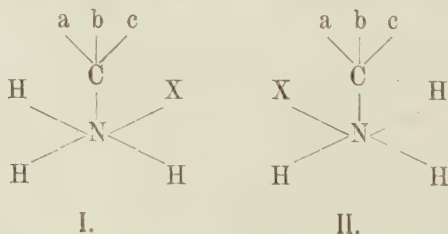
Wie erwähnt, glaubte Le Bel aus dem Auftreten des Trimethylisobutylammoniumchloroplatinats in zweierlei Krystallformen den Schluss ziehen zu dürfen, dass tatsächlich eine inaktive Isomerie dieses Typus vorhanden sei. Indes musste er schliesslich selbst zugeben¹⁾, dass sich in diesem Falle die beobachtete Verschiedenheit auf einfachen Dimorphismus zurückführen lasse.

Bemerkenswert sind ferner die umfangreichen Arbeiten von Kipping und seinen Schülern über das α -Hydrindamin und Homologe desselben²⁾.

α -Hydrindamin hat die Formel $C_9H_9 \cdot NH_2$ und kann, weil unsymmetrisch „gebaut, in zwei Isomeren auftreten, die Spiegelbilder sind:

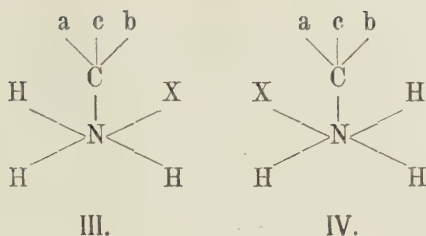


Um eine Spaltung der Base herbeizuführen, wurde sie mit aktiven Säuren kombiniert und zwar diente die d-Bromkampfersulfosäure, ferner die d-Chlorkampfersulfosäure und die cis- π -Kampfansäure als Spaltungsmittel. Kombiniert man nun diese Base mit einer aktiven Säure $H \cdot X$, so erhält man nach Kipping folgende vier Konfigurationen, die räumlich zu denken sind:



¹⁾ Journ. Chim. Phys. 1904. 2. 340.

²⁾ Proc. chem. Soc. 15,172; 16,51. Journ. Chem. Soc. 77,861; 79,430; 83,873, 899, 902, 913, 937.



Da nun diese Kombinationen in jedem Falle dieselbe aktive Säure enthalten, kann keine derselben ein Spiegelbild der andern sein. Wirklich gelang es auch Kipping aus zwei der beobachteten d-Kampfersulfonate des Hydrindamins eine rechtsdrehende und aus den beiden anderen eine linksdrehende Base abzuscheiden, die, mit der angewandten aktiven Säure von neuem kombiniert, auf die ersten vier Salze zurückführten. Und so schien Kipping zu dem Schluss berechtigt, dass an dem System Na_3bX zwei stabile Modifikationen auftreten können, eine Ansicht, die in Ossian Aschan einen warmen Verteidiger fand¹⁾.

Da machte jedoch Kipping die Entdeckung²⁾, dass die beobachteten Fälle von Isomerie nicht bedingt wären durch eine verschiedenartige Anordnung der mit dem fünfwertigen Stickstoffatom verbundenen Atomgruppen im Raume, sondern dass sie vielmehr lediglich der bis dahin unbekannten Existenzfähigkeit von Isomeren der angewandten Säure zugeschrieben werden mussten. Eine Isomerie bei Verbindungen des Typus Na_3bX ist bis jetzt also noch nicht festgestellt worden.

Nun zur Besprechung der Verbindungen des Typus Na_2bcX . Den ersten Anhaltspunkt für das Auftreten von inaktiven Isomeren dieser Art wollten Schryver und Collie³⁾ gefunden haben und zwar anlässlich der Unter-

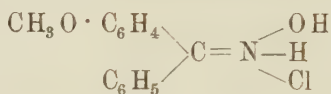
¹⁾ Z. f. phys. Chemie. 46, 298.

²⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. 87, 628.

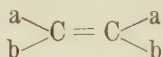
³⁾ Chem. News. 63, 174. (1891.) s. a. S. 23 dieser Arbeit.

suchung des Chloroplatinats des Diäthylmethylisoamylammoniums. Aschan¹⁾ sagt über diese Untersuchungen folgendes: „Ohne das Vorliegen von wirklichen Isomeren in diesem Falle leugnen zu wollen, scheinen mir die Resultate von Schryver und Collie auch durch andere Ursachen als Stickstoffisomerie erklärbar. Erstens könnte Dimorphie vorliegen, und zweitens ist der komplizierte Bau der als Vergleichsobjekte angewendeten Platinsalze nicht genügend bekannt²⁾).

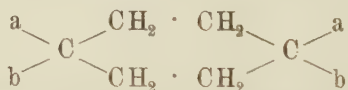
Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen hat die von Hantzsch³⁾ gemachte Entdeckung isomerer Hydrochloride der beiden p-Methoxybenzophenonoxime



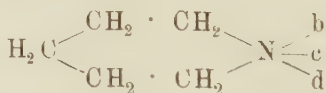
entschieden zu dem Schluss geführt, dass in diesem Falle eine Stereoisomerie des Stickstoffs unbedingt anzunehmen sei. Ausgehend von der Annahme, dass wie Aethylenverbindungen des Typus



(nach Baeyer) in stereochemischer Hinsicht mit alicyclischen Verbindungen z. B. dem Terephtalsäurederivaten:



vergleichbar wären, ebenso eine Stereoisomerie, z. B. bei Piperidiniumverbindungen:



¹⁾ Z. f. phys. Chemie **46**, 302.

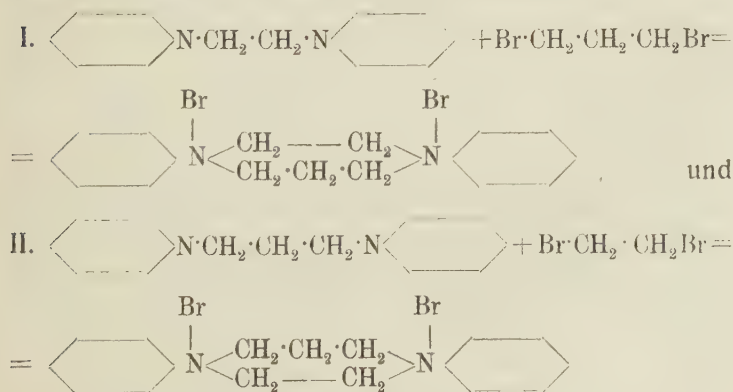
²⁾ Z. f. phys. Chemie **46**, 312.

³⁾ Ber. d. chem. Ges. **24**, 60.

in analoger Weise wie bei den genannten Hydrochloriden von Hantzsch erfolgen können, setzte Aschan trotz der negativen Ergebnisse, welche Wedekind¹⁾ bei der Kombination von Alkylpiperidinen mit Halogenverbindungen des Typus RJ erzielt hatte, die Untersuchungen in dieser Richtung fort, ohne indessen zu einer Isolierung der erwarteten Isomeren zu gelangen²⁾.

Endlich möchte ich auf einen Fall von Isomerie zu sprechen kommen, wo jedes von zwei Stickstoffatomen zwei Ringen angehört³⁾, ein Fall, der von Aschan beobachtet wurde. Es handelte sich hierbei um die Kombination einer Alkylendihalogenverbindung mit einem Dipiperidid, die zu einem neuen Körper zusammentreten, der drei von zwei Stickstoffatomen zusammengehaltene Ringkerne enthält.

Da von vornherein infolge der Ringbildung vier Valenzrichtungen festgelegt, mithin eine Veränderung derselben ausgeschlossen war, so war unter der Bedingung, dass das zweite eingeführte Alkylen von dem in dem Piperidid bereits enthaltenen verschieden war, die Möglichkeit der Bildung zweier Isomeren des entstehenden Ammoniumsalzes vorhanden. Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid, die nach den Gleichungen:



¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 35, 178.

²⁾ Z. f. phys. Chem. 46, 303, 304.

³⁾ Z. f. phys. Chem. 46, 305 ff.

erfolgt, haben nun tatsächlich die näheren Untersuchungen ebenso wie bei den entsprechenden Dijodiden das erwartete Ergebnis gezeitigt, dass zwei Reihen von Diammoniumsalzen entstanden, die nur durch Annahme von Stereomerie deutbar waren. Aber meiner Meinung nach ist dieser Fall wenig geeignet, einen allgemeinen Schluss auf die Bildungsweise von Stereoisomeren des Typus $\text{Na}_2\text{b c X}$ zuzulassen.

Einmal ist der Bau dieser Diammoniumverbindungen — zwei Stickstoffatome sind an je zwei Ringsystemen beteiligt — verhältnismässig kompliziert, das andere Mal aber kommt der Umstand dazu, dass vier Valenzrichtungen von vornherein festgelegt sind, eine freie Rotation mithin unterbunden ist, ein Umstand, der einen Vergleich dieses Falles mit Körpern, wo die um den Stickstoff gelagerten Gruppen frei sind, nicht recht zulässt. Und endlich enthalten die genannten Basen, wie Wedekind¹⁾ bemerkt, überhaupt kein eigentliches asymmetrisches Stickstoffatom.

Eine Klärung der sterischen Verhältnisse bei Verbindungen vom Typus N a b c d X , wo also alle fünf um das Stickstoffatom gelagerten Gruppen von einander verschieden sind, ist erst in jüngster Zeit erfolgt. Bereits weiter oben ist darauf hingewiesen worden, dass man eine sogenannte inaktive Isomerie bei diesen Verbindungen konstituieren wollte, eine Annahme, die auf Grund von anscheinenden Tatsachen die Forscher immer wieder und wieder zu falschen Spekulationen verleitete. Wedekind²⁾ war es, der durch Anlagerung von Allyljodid an Methylbenzylanilin einerseits, und durch Kombination von Methyljodid an Benzylallylanilin andererseits, zwei stereomere, stabile und gegenseitig nicht ineinander überführbare Phenylmethylallylbenzylammoniumjodide, die sogenannten

¹⁾ Wedekind, Ber. 39, 485.

²⁾ Wedekind, B. 32, 517; 3561.

α - und β -Salze erhalten haben wollte, die den ersten Fall von inaktiver Isomerie darstellten.

Hantzsch und Horn¹⁾ prüften Wedekinds Untersuchungen und bestätigten die Richtigkeit derselben. Aber obgleich Wedekind eine grosse Anzahl von Verbindungen dieses Typus prüfte, wo in analoger Weise eine derartige Isomerie erwartet werden musste, obgleich er in mehreren Fällen sogar Isomere gefunden zu haben glaubte, sowohl bei Verbindungen mit einem wie mit zwei Stickstoffatomen, hat er schliesslich selbst erkannt, dass die von ihm beobachteten Isomeren verschiedenartige Verbindungen mit verschiedenartiger Zusammensetzung waren, und dass in diesen Fällen die Einwirkung von Alkyljodid und tertiärem Amin in anormaler Weise verlaufen war²⁾. Ein Analogon zu den α - und β -Salzen der Phenylmethylallylbenzylammoniumjodide war nicht aufzufinden. Das Auftreten von optisch-aktiven Formen bei Verbindungen $NabcdX$ ist dagegen bereits in mehrfacher Weise gezeigt worden. Le Bel's Beobachtung, dass beim Züchten einer Kultur von *Penicillium glaucum* in einer Lösung von Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid diese ein Drehungsvermögen $0^{\circ} 15'$ oder $0^{\circ} 30'$ unter günstigen Bedingungen erhält, ist schon erwähnt worden. Viele vergebliche Versuche sind indes gemacht worden, quaternäre Ammoniumbasen in die optisch-aktiven Antipoden durch optisch-aktive Säuren zu zerlegen. Marckwald und v. Droste-Huelshoff³⁾ versuchten Le Bel's Base durch Weinsäure, Kampfersäure und Mandelsäure zu spalten, während Wedekind bei dem α -Benzylphenylallylmethylammoniumhydroxyd durch Weinsäure und Kampfersäure die Spaltung bewirken wollte. In keinem Falle war eine optisch-aktive Base zu erhalten. In Berücksichtigung dieser Tatsachen kamen nun Pope und Peachy⁴⁾ auf den Gedanken,

¹⁾ Ber. 35,883.

²⁾ Ber. 36,178.

³⁾ Ber. 32,560.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 75,1127.

dass das Misslingen dieser Untersuchungen eine Folge von leichter Dissoziation wäre, die derartige tetraalkylierte Ammoniumsalze durch Wasser erfahren und durch das sie in tertiäre Base und Alkohol zerlegt werden könnten.

So gelang es ihnen, von Wedekinds α -Benzylphenylallylmethylammoniumjodid die optisch aktiven isomeren Basen durch Anwendung von wasserfreiem Lösungsmittel, — sie benutzten das wasserfreie Silbersalz von Reychler's Dextrokampfersulfosäure und eine Mischung von Aceton und Aethylacetat — zu erzielen. Ähnliche Spaltungen führten dann Jones¹⁾, Jones und Thomas²⁾ und Wedekind³⁾ durch und erhielten hierbei gleichfalls optisch aktive Formen.

Die zahlreichen Fälle, in denen es unmöglich war, die inaktive Isomerie aufzufinden, machten es schwierig eine Deutung für das einzig dastehende Beispiel der α - und β -Salze Wedekinds zu geben. Und diese Schwierigkeit veranlasste Jones trotz der von Hantzsch und Horn erfolgten Bestätigung eine nochmalige Prüfung der β -Verbindung vorzunehmen, um durch eingehendes Studium der Eigenschaften und Reaktionen derselben im Vergleich mit der α -Verbindung Klarheit über die Natur und Ursache dieser Isomerie zu gewinnen. Und diese Prüfung hatte ein ganz überraschendes Ergebnis: das β -Phenylbenzylmethylallylammoniumjodid hat garnicht die Zusammensetzung dieses Körpers, sondern ist Phenylbenzyl-dimethylammoniumjodid, dessen Entstehung durch anormalen Verlauf der Reaktion bedingt ist.

Nachdem dieser einzige Fall von „inaktiver“ Isomerie in dieser Weise seine Deutung erfahren hat, ist der Schluss zu ziehen, dass ebensowenig wie beim asymmetrischen Kohlenstoff beim asymmetrischen Stickstoff diese Isomerie konstituiert werden kann. Die Analogie zwischen asymmetrischem Kohlenstoff und Stickstoff geht weiter, als man

¹⁾ Jones, Trans. 83,1418. 85,223.

²⁾ Thomas u. Jones. Proc. Camb. Phil. Soc. 1904, XII, 33.

³⁾ Wedekind. Ber. 38,1838.

eine ganze Reihe von Jahren hindurch hatte annehmen wollen, denn optische Isomerie ist beiden gemein.

Aufgrund dieser überraschenden Tatsache gibt uns Jones eine Theorie von der Bildung von Ammoniumverbindungen, also Verbindungen, wo alle Valenzen des Stickstoffs frei beweglich sind, eine Theorie, die allen bisher aufgetretenen Erscheinungen Rechnung trägt, und die im folgenden wiedergegeben wird:

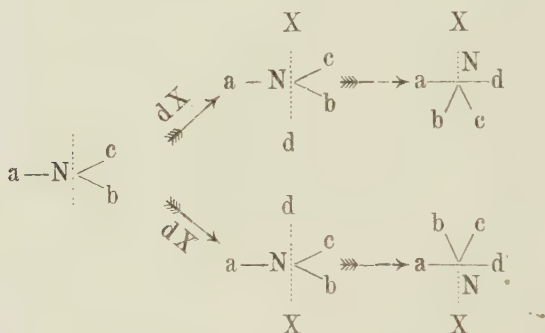
„Alle bisher gemachten Beobachtungen sprechen dafür, dass bei Verbindungen vom Typus $Nabc$ die Gruppen in derselben Ebene wie das Stickstoffatom liegen. Die Valenzrichtungen deuten nach den Ecken eines Dreiecks, oder die Valenzlagen liegen in den Ecken desselben. Die Gleichgewichtslage in substituierten Aminen wird von den vorhandenen Alkylgruppen abhängen: Sind die drei Radikale identisch, so wird das Dreieck gleichseitig sein.

Wenn eine dreiwertige Verbindung sich mit zwei neuen Radikalen verbindet, so dass das Stickstoffatom fünfwertig wird, wird das ursprüngliche Gleichgewicht gestört, und ein neues muss sich bilden, das bestimmt und bedingt wird für jede der vier Gruppen einmal durch die zwischen diesen und dem Stickstoffatom herrschenden Kräfte, das andere Mal durch die wechselseitigen Beziehungen der Radikale untereinander. Folglich wird eine endgültige Raumanordnung — in Form einer Pyramide — um das Stickstoffatom eintreten. Die fünfte Gruppe, welche immer von den vier anderen einen verschiedenen Charakter besitzt (vier Gruppen haben den sogen. elektropositiven, die fünfte den elektronegativen Charakter) wird annähernd immer in derselben Beziehung zu jeder der vier anderen Gruppen stehen. Mit anderen Worten, die fünfte Gruppe nimmt die Spitze der Pyramide ein, und es ist unwahrscheinlich, dass sie jemals den Platz einer Alkylgruppe in der Basis der Pyramide einnehmen würde.

Ein Wechsel der „Valenzrichtung“ oder „Valenzlage“ wird daher, so muss man annehmen, vor sich gehen, ein Wechsel ganz ähnlicher Natur, wie er bei Selen- und

Schwefelverbindungen¹⁾ eintritt, wenn die Anzahl der Wertigkeiten von vier auf sechs steigt.

Der Bildungsprozess einer Ammoniumverbindung von einem Amin aus kann graphisch in der folgenden Weise dargestellt werden, wenn man den intermediären Zustand bei der Bildung als sehr unstabil oder ihn nur als einen Zustand betrachtet, wenn Amin und Alkyljodid erstmalig aufeinander einwirken:



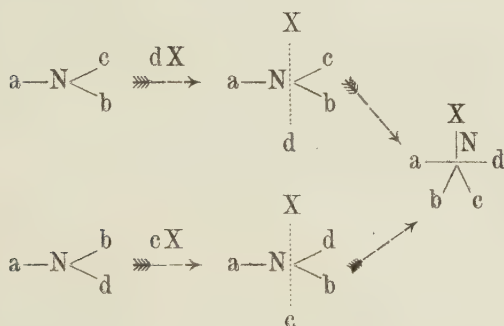
Sowohl d wie X müssen jede der beiden verfügbaren Valenzen sättigen können, da ja gleiche Mengen von d- und l-Isomeren immer gebildet werden. Es ist leicht aus dem obigen Diagrammen zu ersehen, dass bei den beiden gebildeten Verbindungen, wenn man längs der Achse X—N schaut, die vier Gruppen einmal linksherum, das andere Mal rechtsherum angeordnet sind, so dass sie sich wie Bild zu Spiegelbild verhalten. Ist die Anordnung dreier Gruppen bereits im dreiwertigen Stickstoffatom erfolgt, so werden a, b, c nicht durch diesen Wechsel von „Valenzlage“ beeinträchtigt; d wird sich vermutlich zwischen zwei dieser Gruppen gemäss einer der drei Möglichkeiten lagern, um die Bildung einer möglichst stabilen Konfiguration herbeizuführen.

Jetzt ist auch leicht einzusehen, dass bei der Bildung von NabcdX aus Nabc und dX, aus Nabd und cX,

¹⁾ Pope u. Neville. Trans. 81,1560.

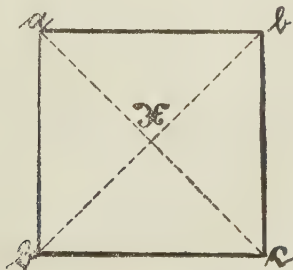
oder in einem der beiden anderen möglichen Fälle, immer dieselbe Verbindung entsteht, da ja immer die eine Anordnung der vier Alkylradikale stabiler als die anderen Konfigurationen sein muss. Und das Gleichgewicht wird sich immer in diese stabilere Form bei dem intramolekularen Wechsel der Valenzen einstellen.

Der Prozess kann folgendermassen dargestellt werden:

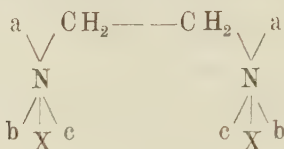


Ähnliche Schemata würde die Bildung derselben Verbindung durch die Addition von aX oder bX an die anderen tertiären Amine darstellen.

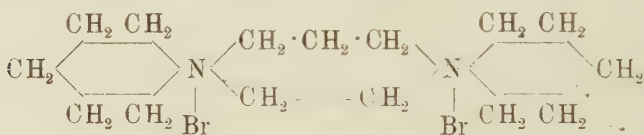
Man sieht auch leicht ein, dass keine Isomeren bei der Bildung von $Na_2 bcX$ oder $Na_3 bX$ entstehen würden; in dem ersteren Falle würde die Verbindung die plan-symmetrische Konfiguration haben, welche durch folgende plane Projektion veranschaulicht wird:



Ganz ähnlich entsteht keine Isomerie bei der Bildung von Verbindungen vom Typus:



auf verschiedene Art, selbst wenn a und b ein Ring sind wie z. B. der Tetrahydrochinolinring; aber wenn freie Rotation der mit einander verbundenen Stickstoffatome durch die Bildung eines dritten Ringes verhindert ist, dann wird Isomerie eintreten wie z. B. bei den von Aschan dargestellten Verbindungen:“



Indessen kann man auch, wie bereits oben erwähnt, diese Isomerie als ein kompliziertes Beispiel von geometrischer Isomerie deuten, zumal da die Basen kein eigentliches asymmetrisches Stickstoffatom enthalten¹⁾, so dass die zwischen asymmetrischem Kohlenstoff und Stickstoff herrschende Analogie bezüglich optischer Isomeren durch diesen Fall keinerlei Einbusse erfährt.

Von Jones²⁾ ist diese Analogie weiter ausgedehnt worden. Wird in eine optisch aktive Verbindung ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom eingeführt, so erhält man zwei Verbindungen von verschiedenem Drehungsvermögen, doch ist das optische Verhalten der beiden Verbindungen nicht einander entgegengesetzt, denn sie stehen ja nicht im Verhältnis von Bild und Spiegelbild zu einander. Indem er diese Erfahrungen auf das fünfwertige Stickstoffatom übertrug, konnte er den Nachweis erbringen, dass zwei Verbindungen resultieren müssen,

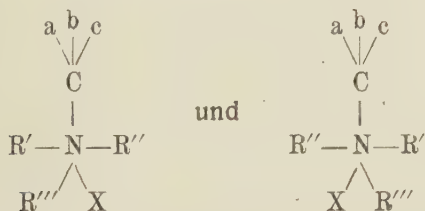
¹⁾ Wedekind, B. 39,485.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 87,135.

falls man in einer Verbindung, die bereits ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, den Stickstoff asymmetrisch macht.

„Wenn ein tertiäres Amin“, sagt er, „in welchem eine der Gruppen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, mit einem Alkyljodid kombiniert wird, und das Stickstoffatom dadurch asymmetrisch wird, so kann man erwarten, dass ungleiche Mengen der beiden möglichen Isomeren entstehen werden, welche, da sie sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, durch gewöhnliche Prozesse getrennt werden können. Ist das tertiäre Amin inaktiv, so werden vier Verbindungen gebildet werden, die paarweise enantiomorph sind, und die wahrscheinlich sich zu zwei äusserlich kompensierten inaktiven Formen vereinigen werden, die durch gewöhnliche Hilfsmittel zu trennen sind“.

Durch folgende Raumformel werden die beiden durch Kombination von einem aktiven Amin und Alkyljodid erhaltene Verbindungen dargestellt:



Jones liess auf Methyl-l-amylnilin Methyljodid, Allyljodid und Benzyljodid einwirken und zeigte, dass tatsächlich 2 Verbindungen entstanden, deren ganzes Verhalten darauf hinwies, dass sie nicht enantiomorph waren.

Ähnliche Resultate wie Jones hat auch Scholtz¹⁾ erhalten. Durch Anlagerung von Halogenalkylen an Coniin und Conhydrin — also Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom — gelangte er zu je zwei

¹⁾ Scholtz, B. 37,3627; 38,595. Scholtz u. Pawlicki, 38,1289.

Isomeren, die sich durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und optisches Verhalten von einander unterscheiden.

„Die Beständigkeit dieser Verbindungen“, meint Scholtz, „die sich wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisieren lassen, ohne in einander überzugehen, spricht nicht für die Auffassung, dass es sich um optische Isomerie des fünfwertigen Stickstoffatoms handelt, da alle bisher bekannten Verbindungen mit optisch aktiven Stickstoffatomen sehr zur Racemisierung neigen. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass entweder die Asymmetrie, die durch das optisch-aktive Kohlenstoffatom bedingt wird, auch dem optisch-aktiven Stickstoffkomplex Stabilität verleiht, oder dass es sich um räumliche Isomerie ohne Aktivität des Stickstoffatoms handelt, wie sie von Wedekind beobachtet worden ist“¹⁾. Die letzte Annahme wird durch den Nachweis von Jones, dass eine sogenannte inaktive Isomerie bei asymmetrischen Stickstoffverbindungen nicht vorhanden ist, hinfällig. Die beste Deutung dürfte diese Isomerie durch die vorhin entwickelte Anschauung erfahren, dass von einer asymmetrischen Stickstoffverbindung, die aus einer optisch aktiven Kohlenstoffverbindung entstanden ist, immer zwei Isomere gefordert werden, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild zu einander verhalten. Auffallend bleibt allerdings die Stabilität der Verbindungen von Scholtz.

Wie weit die Analogie zwischen asymmetrischem Stickstoff und Kohlenstoff geht, bleibt der weiteren Forschung überlassen. Aufgabe derselben wird es zunächst sein, zu ermitteln, wie sich Verbindungen mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen verhalten, ob vier Verbindungen entstehen werden, die paarweise enantiomorph sind. Begonnen hat bereits Wedekind²⁾ mit diesen Untersuchungen, ohne indessen zu einem abschliessenden Urteil gekommen zu sein.

¹⁾ Scholtz, B. 38,596.

²⁾ Ber. 36,1163.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen bezüglich der polarimetrischen Konstanz der aktiven asymmetrischen Stickstoffverbindungen. Charakteristisch für die aktiven Ammoniumsalze ist ihre Neigung zur Autoracemisation. In gewissen Lösungsmitteln, namentlich in Chloroform, und unter dem Einfluss des Lichtes verlieren sie mehr oder minder schnell ihr Drehvermögen. So zeigte z. B. Jones ¹⁾, dass die Kampfersulfonate des Phenylbenzylmethylaethylammoniumjodids ihr Drehvermögen praktisch unverändert Wochen hindurch in wässriger und ebenso in kalter alkoholischer Lösung behalten. Werden indessen die Lösungen erhitzt, so trübt sich die wässrige Lösung, das Drehvermögen der anderen Lösungen verschwindet und das von ihnen ausgeschiedene Salz besitzt ein sehr geringes Drehvermögen. Die Lösungen der Jodide in Alkohol behalten in der Kälte eine ganze Zeit lang ihr Drehvermögen bei, besonders dann, wenn sie im Dunkeln gelassen werden. Beim Erhitzen jedoch verliert sich die Drehung, so dass das Umkrystallisieren dieser Verbindungen aus Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen ist. In kalter Chloroformlösung und unter Ausschluss des Lichtes findet die Racemisation viel langsamer statt. Jones fand, dass

0,859 gr. Jodid in 25 ccm. Chloroform gelöst $\alpha_D = 0,64^\circ$ ergaben, woraus sich

$$[\alpha]_D = 9.31^\circ$$

und

$$[M]_D = 33.8^\circ$$

berechnen lassen.

Das Drehvermögen verschwindet allmählich und nimmt zuerst 0.1° täglich ab, bis es nach etwa mehr als einer Woche praktisch den Wert 0 erreicht hat. Die Ursache der Racemisation mag darin zu suchen sein, dass in Chloroformlösung eine Dissoziation des Ammoniumsalzes in tertiäres Amin und Alkyljodid und drauffolgende Wieder-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 87,229.

vereinigung zur quaternären inaktiven Verbindung stattfindet. In Analogie zu dem Verhalten der Ammoniumsalze war ebenfalls Autoracemisation bei den freien Ammoniumbasen — falls diese überhaupt in aktiven Formen existenzfähig waren — zu erwarten. Aus Wedekinds¹⁾ Beobachtungen ist das überraschende Ergebnis festzustellen, dass die aktive freie Phenyl-benzyl-allylmethylammoniumbase im Gegensatz zu ihren Salzen ein System von relativ unveränderlichem Drehungsvermögen ist. Weder beim Stehen im Dunkeln wie im Licht, noch beim Erwärmen bis gegen 70° nimmt die spezifische Drehung ab. Bei zweistündigem Kochen findet allerdings eine Verminderung desselben statt. Doch ist diese wie aus der auftretenden Trübung hervorgeht nicht auf beginnende Racemisierung sondern auf Zerstörung des asymmetrischen Systems und auf Bildung von Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs zurückzuführen. Was polarimetrische Konstanz betrifft, so kann diese freie Ammoniumbase den meisten Verbindungen an die Seite gesetzt werden, welche ihr Rotationsvermögen einem asymmetrischen Kohlenstoff verdanken.

Bei den asymmetrischen Stickstoffverbindungen, die gleichzeitig ein asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, wie sie von Jones durch Anlagerung von Allyljodid bzw. Benzyljodid an optisch aktives Methyl-l-amylnilin erzielt wurden, erleidet das Drehvermögen ebenfalls eine Abänderung, bis schliesslich eine endgültige Konstanz erreicht wird. Erklärt wird diese Erscheinung dadurch, dass die eine Komponente in tertiäres Amin und Halogenalkyl dissoziiert, durch Wiedervereinigung dieser beiden Produkte die andere Komponente gebildet wird und sich durch diesen Vorgang ein definitives Gleichgewicht einstellt.

¹⁾ Ber. 38, 1839.

Experimenteller Teil.

Im Conium maculatum wurde 1856 von Wertheim¹⁾ neben dem bereits bekannten Coniin ein neues Alkaloid, das Conhydrin gefunden, dessen empirische Formel sich zu $C_8H_{17}NO$ ergab. Später fanden Ladenburg und Adam²⁾ neben dem Conhydrin noch eine mit demselben isomere optisch-aktive Base, die sie als Pseudoconhydrin bezeichneten und die nach den Untersuchungen von Engler und Kronstein³⁾ mit dem Conhydrin höchst wahrscheinlich stereoisomer ist.

A. W. Hofmann hat durch Ueberführung des Conhydrins in ein Jodhydrin und Reduktion desselben mittelst Zinn und Salzsäure zu Coniin bewiesen, dass das Conhydrin ein Oxyconiin ist⁴⁾. Und da Ladenburg durch die Synthese des Coniin aus α -Allylpyridin das Vorhandensein einer normalen Propylkette im Coniin gezeigt hat, ist der weitere Schluss zu ziehen, dass das Conhydrin ein α -Normaloxypropylpiperidin sein muss. Aus der Oxydierbarkeit des Conhydrins zu Pipekolinsäure⁵⁾, geht ferner hervor, dass die Hydroxylgruppe in der Seitenkette stehen muss. Denn wäre sie im Kern vorhanden, so müsste bei der Oxydation nicht Pipekolinsäure, sondern Oxypipecolinsäure entstehen.

¹⁾ Wertheim, Ann. Chem. Pharm. C. XXXII, 75.

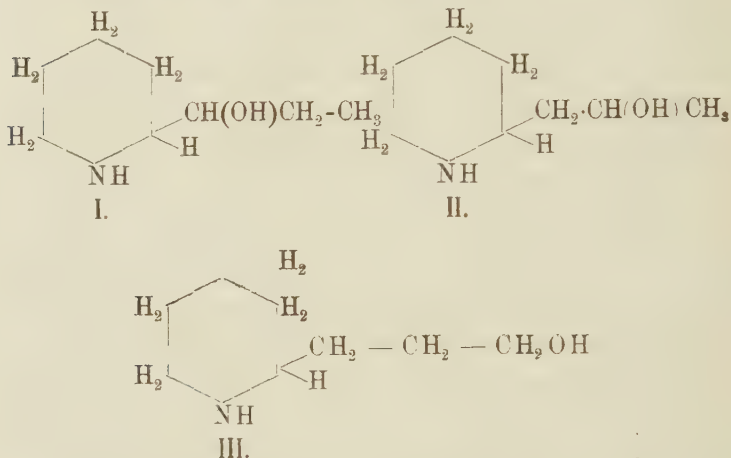
²⁾ Ladenburg u. Adam, B. 24, 1671.

³⁾ Ber. 27, 1779.

⁴⁾ Hofmann, B. 18.5.

⁵⁾ Willstätter, B. 34, 8166.

Diesen Ueberlegungen gemäss kämen folgende drei Formeln für Conhydrin, bezw. Pseudoconhydrin, als α -Normaloxypropylpiperidin in Betracht:



Gegen die Annahme der Formel III, die das bis jetzt noch unbekannte ω -Oxypropylpiperidin darstellt, für das Conhydrin sind folgende Einwendungen zu machen:

Das Ladenburg'sche Pipecolylalkin lässt sich als ω -Oxyäthylpiperidin zu α -Piperidylessigsäure, einer Kohlensäure von gleichem Kohlenstoffgehalt, glatt oxydieren¹⁾. Analog diesem Verhalten müsste das ω -Oxypropylpiperidin als höheres Homologes des α -Pipecolylalkins bei der Oxydation in α -Piperidylpropionsäure übergehen, und es liegt kein Grund vor anzunehmen, warum es sich abweichend verhalten und etwa in Pipecolinsäure übergehen sollte.

Bleibt mithin nur die Formel I oder II für das Conhydrin übrig. Die erste kommt dem von Engler und Bauer²⁾ dargestellten α -Aethylpiperidylalkin zu, das von ihnen durch Destillation von picolinsaurem und propionsaurem Kalk, nachfolgender Reduktion des entstandenen

¹⁾ Königs u. Happe, B. 36,2904.

²⁾ Ber. 24,2530; u. 2536; 27,1775.

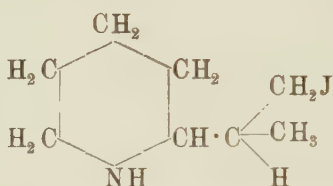
Ketons, des Propionylpyridins, zu α -Aethylpyridylalkin und Hydrierung des letzteren erhalten wurde. Die Formel II stellt das Ladenburg'sche Pipecolylmethylalkin, gewonnen durch Kondensation von α -Picolin mit Acetaldehyd und drauffolgende Hydrierung dieses Produktes, dar¹⁾). Wird nun in den beiden Verbindungen das Hydroxyl durch Jod ersetzt, wie es bereits beim Conhydrin von Hofmann ausgeführt ist, und dann Jodwasserstoff abgespalten, so kann eine Bildung von tertiären gesättigten Basen nur dann eintreten, wenn der Wasserstoff der Imidgruppe mit dem Jod als Jodwasserstoff austritt und so eine Ringschliessung herbeiführt, wie sie bei dem aus dem Jodhydrin durch Jodwasserstoffabspaltung erhaltenen ε -Conicein anzunehmen ist. Aus dem α -Aethylpiperidylalkim müsste auf diese Weise eine Dreiringbildung vor sich gehen, die indessen schwerlich eintreten dürfte, denn die Beständigkeit dreigliedriger Ringe ist, wie aus der leichten Zersetzbarkeit des Di-Methylenimins hervorgeht, keine grosse. Das Jodid des α -Pipecolylmethylalkins wird bei der Abspaltung von Jodwasserstoff die Bildung eines viergliedrigen Ringes herbeiführen, und da diese Base zwei asymmetrische C-Atome enthält, zu der Bildung von zwei inaktiven und vier optisch-aktiven Formen Anlass geben können. Untersuchungen dieser bicyklischen Basen, ob eine von ihnen identisch mit dem aus dem aktiven Conhydrin erhaltenen Conicein wäre, sind von Löffler²⁾ ausgeführt worden, Untersuchungen, die es höchst wahrscheinlich machen, dass dem Conhydrin wie dem Pseudoconhydrin die Formel des α -Pipecolylmethylalkins zukommen.

Wie bereits erwähnt, hatte Hofmann durch Erhitzen des Conhydrins mit HJ ein Jodhydrin dargestellt. Nun ist bekannt, dass in manchen Fällen die Propylgruppe bei der Einwirkung von HJ in die Isopropylgruppe sich

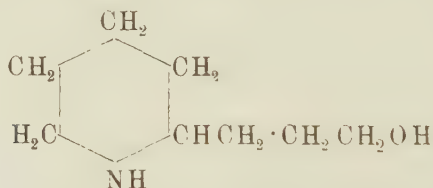
¹⁾ Ann. 301, 144.

²⁾ Löffler, Dissert. Breslau 1903.

umlagert, eine Tatsache, die ja auch den Ladenburg'schen Versuch durch Erhitzen von Pyridin und Propyljodid¹⁾ zum Coniin zu gelangen, scheitern liess. Es ist demnach die Möglichkeit vorhanden, wenn auch dieselbe wie gleich zugegeben werden muss, nicht gerade gross ist, dass das aus Conhydrin erhaltene normale Jodconiin sich unter dem Einfluss der Jodwasserstoffsäure in eine Isopropylverbindung umlagert und so die Bildung einer Verbindung von der Formel:



veranlasst. Diese Verbindung ist aber nichts anderes als das Jodid des α -Lupetidylalkins, das von Ladenburg und Adam²⁾ anlässlich ihres Versuches, das Pseudoconhydrin zu synthetisieren erstmalig dargestellt wurde. — Ladenburg und Adam gaben dem α -Lupetidylalkin zunächst die Formel:



wiesen jedoch bereits auf die Möglichkeit der oben aufgestellten hin, deren Richtigkeit durch die Arbeiten von Königs und Happe³⁾ schliesslich festgestellt wurde.

Erfährt nun tatsächlich durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure das Conhydrin eine Umwandlung der Propylgruppe in die Isopropylgruppe, so musste die durch

¹⁾ Ber. 18,1587.

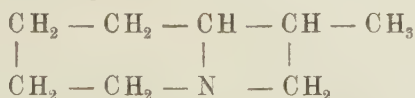
²⁾ Ber. 24,1671.

³⁾ Ber. 35,1343.

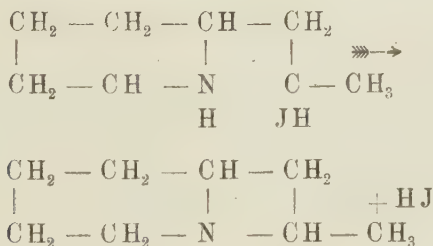
Jodwasserstoffabspaltung aus dem Jodid des α -Lupetidylalkins, erhaltene tertiäre bicyklische Base mit dem aus dem Jodhydrin des Conhydrins durch gleiche Behandlung gewonnene ε -Conicein identisch sein. Bleibt jedoch die normale Propylgruppe im Conhydrin unverändert erhalten, so musste die aus dem α -Lupetidylalkin entstehende bicyklische Base, falls überhaupt eine Schliessung der Isopropylgruppe zum Stickstoff stattfand, von dem ε -Conicein abweichende Eigenschaften besitzen.

Die Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass auch die Isopropylgruppe des α -Lupetidylalkins leicht zur Ringschliessung neigt. Die entstandene bicyklische Base weist, wenn auch ähnliche, doch von dem ε -Conicein unterscheidende Eigenschaften auf.

Die Bezeichnung dieser Base:



stösst nach unserer heutigen Nomenklatur auf einige Schwierigkeiten. Löffler¹⁾ hatte bereits gezeigt, dass aus dem Jodid des α -Pipecolymethylalkins durch Einwirkung von Alkali unter Abspaltung von Halogenwasserstoff



Basen entstanden, die demselben Typus angehörten wie die von Hofmann aus den halogenierten Conhydrinen dargestellten tertiären bicyklischen Basen (α - u. ε -Conicein).

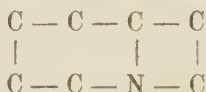
¹⁾ Dissert. 1903. Breslau.

Und in jüngster Zeit war es Ph. Plöcker gelungen, vom Pipecolyläthylalkin ausgehend, die Darstellung einer homologen Base

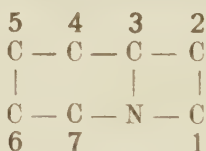


zu bewirken¹⁾.

Es liegen somit drei homologe Basen vor, welche ein bicyklisches System, bestehend aus einem Vier- und einem Sechsring, gemeinsam haben. Und so erschien es zweckmässig für dieses bicyclische Kohlenstoff-Stickstoff-skelett eine besondere Bezeichnung einzuführen. Von Plöcker²⁾ wird für den heterocyklischen Achtring



der Name Conidin in Vorschlag gebracht. Um die einzelnen someriefälle auseinander zu halten, schlägt er eine Nummerierung der C-Atome von dem neben dem N stehenden C angefangen und nach rechts herum fortschreitend, vor:



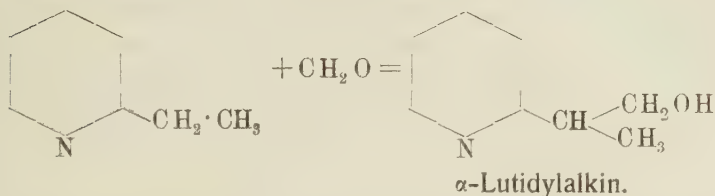
Die aus dem α -Pipecolyläthylalkin, Pipecolylmethylalkin und α -Lupetidylalkin dargestellten Basen sind demgemäss bezüglich als 1-Aethylconidin, 1-Methylconidin und 2-Methylconidin zu bezeichnen.

Um zu dem 2-Methylconidin zu gelangen, war die Herstellung von α -Lupetidylalkin oder vielmehr zunächst die des α -Lutidylalkins, durch dessen Reduktion nach der

¹⁾ Dissert. 1906.

²⁾ Dissert. 1906.

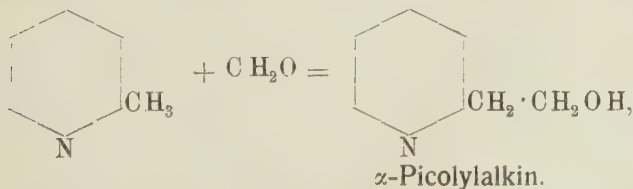
Ladenburg'schen Methode ja das erstere entsteht, nötig. Die Bildung von α -Lutidylalkin geht durch Kondensation von α -Aethylpyridin und Formaldehyd¹⁾ vor sich,



und es handelte sich in erster Linie darum, grössere Mengen von α -Aethylpyridin zur Verfügung zu haben.

Darstellung des α -Aethylpyridins.

Es existieren zwei Methoden für die Gewinnung des α -Aethylpyridins. Die eine, eine Methode für die Darstellung von höheren Homologen des Pyridins überhaupt, stammt von A. Ladenburg²⁾ und besteht darin, dass Pyridin und in diesem Falle Jodäthyl in geschlossenen Röhren, die mit 3—5 gr. Pyridin und der doppelten Menge Jodäthyl beschickt sind, während 3 Stunden auf 310—320° erhitzt werden. Neben der α -Verbindung entsteht jedoch gleichzeitig auch die γ -Verbindung und die Ausbeuten sind im Verhältnis zum Ausgangsprodukt und der zu verwendenden Zeit und Mühe ziemlich gering. Die andere ist von Königs und Happe ausgearbeitet³⁾. Ausgehend von dem Ladenburg'schen α -Picolylalkin, dem Kondensationsprodukt von α -Picolin und Formaldehyd



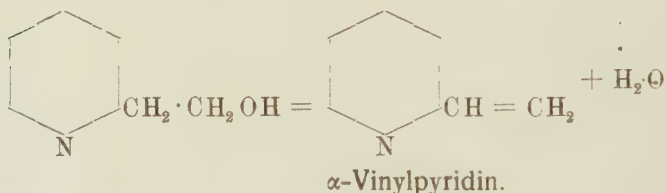
¹⁾ Ladenburg u. Adam, B. 24, 1671. Königs u. Happe, B. 35, 1343.

²⁾ Ber. 18, 1587.

³⁾ B. 35, 1345.

kochen sie dieses mit Jodwasserstoffsäure unter Zugabe von rotem Phosphor am Rückflusskühler und tragen dann in die eisgekühlte Lösung nach der Willstätter'schen Reduktionsmethode Zinkstaub ein, um das die Hydroxylgruppe des Alkins substituierende J durch H zu ersetzen. Indessen konnte auch diese Methode, da gegen 200 gr. α -Aethylpyridin als Ausgangsmaterial gebraucht wurden, wegen der Kostspieligkeit der Jodwasserstoffsäure -- man hätte ungefähr 4 kg. verwenden müssen -- nicht zur Ausführung gelangen.

Ich hoffte, auf folgende Weise eine ausgiebigere Darstellung des α -Aethylpyridins vornehmen zu können: Durch Erhitzen von α -Picolylalkin mit konzentrierter Salzsäure und Eisessig sollte Wasser abgespalten und dadurch α -Vinylpyridin erhalten werden:



das, in salz- und essigsaurer Lösung vorhanden, der Reduktion mit Sn bei Erwärmen auf dem Wasserbade zu α -Aethylpyridin unterworfen werden sollte.

Das α -Picolylalkin wurde nach den Angaben von A. Ladenburg¹⁾ dargestellt. Die Fraktion von 128—132°, von käuflichen α -Picolin (Fabrik Erkner) wurde mit Formaldehyd in 40% Lösung und zwar immer 70 gr. α -Picolin mit 100 gr. Aldehyd auf 120—125° 10—12 Stunden lang im Digestor erhitzt. Dem nur schwach gefärbten Inhalt desselben werden einige Tropfen Natronlauge zugegeben, dann das unverändert gebliebene α -Picolin durch Destillation mit Wasserdampf abgetrieben und der Kolbeninhalt auf dem Dampfbade eingedampft, bis der charakteristische Aldehydgeruch verschwunden war. Der Rück-

¹⁾ Ann. 301,124.

stand, mit viel kalter konzentrierter Natronlauge versetzt, wurde wiederholt (6–8 mal) mit Chloroform ausgeschüttelt und so das entstandene Alkin extrahiert, das nach der Entfernung des Chloroforms über Pottasche getrocknet wurde. Das Alkin wurde zweimal im Vakuum destilliert, wo es unter 15 mm. Druck bei 120–121° als farbloser Syrup übergeht. Ausbeute ca. 20%₀ des angewandten Picolins.

Picolylalkin wurde mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure und 1 Teil Eisessig in Bombenröhren eingeschlossen und auf 180° 8 Stunden lang erhitzt. Der Röhreninhalt, in einen Kolben mit Steigrohr gebracht, wurde unter Zugabe von Zinnfolie während 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde konzentrierte Kalilauge zugegeben, mit Aether die abgeschiedene Base aufgenommen und über festem Kaliumkarbonat die ätherische Lösung getrocknet. Beim Destillieren der Base konnte kein konstanter Siedepunkt beobachtet werden. Ferner blieb im Kolben ein Rückstand, der zu der Vermutung Anlass gab, dass eine Reduktion des Vinylpyridins nicht eingetreten sei, zumal da Ladenburg angiebt, dass beim Destillieren dieser Base unter gewöhnlichem Druck immer ein Rückstand bleibe, dessen Bildung höchst wahrscheinlich auf Polymerisation derselben beruhe¹⁾.

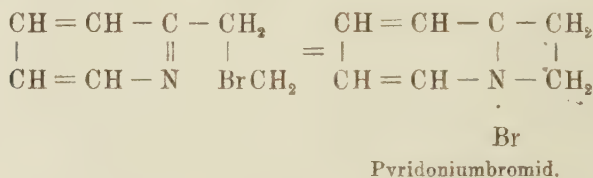
Weiter wurde diese Methode in der Weise modifiziert, dass in die stark gekühlte salzsaure Lösung des Vinylpyridins Zinkstaub eingetragen wurde. Aber auch hier war leider die Erfahrung zu machen, dass die resultierende Base keinen konstanten Siedepunkt zeigte. Beim Destillieren färbte sie sich rot und schoss unter explosionsartigen Erscheinungen durch den Kühler.

Durch diese unangenehmen Erfahrungen vorsichtiger geworden, nahm ich eine Destillation der Base im Vakuum vor. Der nicht unbeträchtliche Rückstand im Kolben

¹⁾ Ber. 22,2585.

wurde nach einiger Zeit fest: es schieden sich kleine Krystalle aus, die aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden, und in wässriger Lösung mit Silbernitrat eine direkte Fällung von Chlorsilber gaben. Schmelzpunkt: 176°. Zur Erklärung der Bildung und der Konstitution dieses Körpers muss auf die Arbeiten von Löffler eingegangen werden.

Löffler¹⁾ hat festgestellt, dass beim Erhitzen von α -Picolylalkin und α -Picolylmethylalkin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure die entstehenden Halogenbasen, in Freiheit gesetzt, eine intramolekulare Umwandlung in dem Sinne erfahren, dass der Stickstoff fünfwertig wird, und das Halogen unter Schliessung des Ringes an den Stickstoff tritt, z. B.



dass also Körper vom Typus der Ammoniumsalze $(\text{NH}_4)\text{Br}$, $(\text{NH}_4)\text{J}$ entstehen.

Auch hier hat in diesem Falle die konz. Salzsäure, was man bis jetzt nicht annahm, auf die Hydroxylgruppe des Alkins substituierend eingewirkt. Die entstandene Chlorbase hat sich beim Destillieren in das Pyridoniumchlorid umgelagert, eine Annahme, die sich durch dessen Analyse, Analyse des Platinsalzes und die vollkommen übereinstimmenden Eigenschaften mit dem von Löffler auf andere Weise dargestellten Pyridoniumchlorid als gerechtfertigt erwies.

Cl-Bestimmung nach Carius:

0,1560 gr. Substanz gaben:

0,1411 gr. AgCl .

Gef.: 22,26% Cl.

¹⁾ Dissert. Breslau 1903.

Löffler's Pyridoniumchlorid (Schmelzpunkt: 175°).
 $C_7H_8NCl + H_2O$ verlangt: $22,24\%$ Cl.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung als feines, amorphes Pulver aus, wie Löffler ebenfalls angibt.

0,1654 gr. Substanz gaben:

0,0521 gr. Pt.

Gefunden: $31,48\%$ Pt.

Das Platindoppelsalz vom Löffler'schen Pyridoniumchlorid $(C_7H_8NCl)_2PtCl_4$ verlangt $31,32\%$ Pt.

Mithin dürfte wohl bei dem Vinylpyridin eine Polymerisation, die ja auch bei den anderen Pyridinbasen nie beobachtet worden ist, nicht anzunehmen sein. Der Rückstand, der beim Destillieren entstand, ist auf die Umwandlung der beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstandenen Chlorbase in das Pyridoniumchlorid zurückzuführen.

Da einerseits das Jodatom in dem Jodid des α -Picolylalkins, wie Königs und Happe (l. c.) gezeigt haben, sehr leicht durch Wasserstoff ersetzt werden kann, andererseits eine Reduktion des Chlorides nicht eintritt, so wurde nunmehr versucht, durch Reduktion des Bromides — Brom nimmt ja hinsichtlich seiner Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen Jod und Chlor ein — zum α -Aethylpyridin zu gelangen, ein Versuch, der in erfolgreicher Weise durchgeführt werden konnte.

Picolylalkin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas rotem Phosphor im geschlossenen Rohr bei 135° etwa 10—12 Stunden lang erhitzt. Der schwach gefärbte Röhreninhalt wurde über Asbest filtriert, um ihn von dem unangegriffenen Phosphor zu trennen. Darauf wurde die sechsfache Menge konz. Salzsäure hinzugegeben, mit einer Kältemischung stark gekühlt, bis die Temperatur auf 0° gesunken war, und nunmehr unter stetem Umrühren mit der Turbine allmählich die doppelte Menge Zinkstaub als angewandtes Alkin eingetragen. Zu beachten ist, dass

die Temperatur während dieser Manipulation nie über 0° steigt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden in der noch einige Stunden wirksamen Kältemischung an einem kühlen Ort sich selbst überlassen. Vom Zinkstaub abfiltriert, wurde das Filtrat, das jetzt keine bromhaltige Base mehr enthielt, mit Ätznatron übersättigt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei das gebildete α -Aethylpyridin überging. Dasselbe wurde dem ebenfalls mit Ätznatron versetzten Destillat durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen. Die ätherische Lösung, über Aetzkali getrocknet, wurde nach dem langsamen Abdunsten des Aethers — die Base ist mit Aetherdämpfen etwas flüchtig — der Destillation unterworfen. Nach einem geringen Vorlauf ging die gesamte Menge des α -Aethylpyridins innerhalb zweier Grade bei 148—150° über.

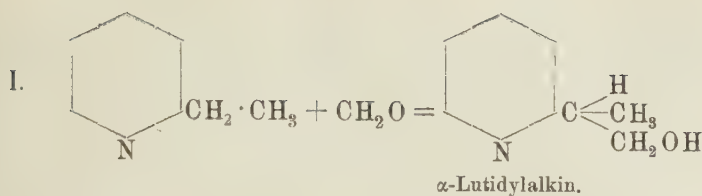
Der Siedepunkt stimmt mit dem von Ladenburg angegebenen überein, während Königs und Happe (l. c.) den Siedepunkt der Base zwischen 142—148°¹⁾ beobachteten. Die Ausbeuten waren vorzüglich und betrugen ca. 75% der Theorie.

Einwirkung von Formaldehyd auf α -Aethylpyridin.

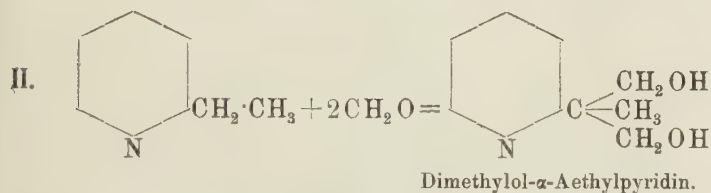
Eine Kondensation von α -Aethylpyridin mit Formaldehyd wurde erstmalig von Ladenburg und Adam²⁾ vorgenommen. Aber da ihnen verhältnismässig nur geringe Mengen infolge der damals mühevollen Darstellungsweise des α -Aethylpyridins zur Verfügung standen, konnte eine eingehendere Untersuchung der eintretenden Reaktion nicht erfolgen. Bei der Einwirkung von Formaldehyd und α -Aethylpyridin tritt nämlich nicht nur eine Reaktion ein, sondern es verlaufen drei Reaktionen neben- bzw. hintereinander. Einmal wirken ein Molekül Base und ein Molekül Formaldehyd aufeinander ein

¹⁾ Ber. 35,1345.

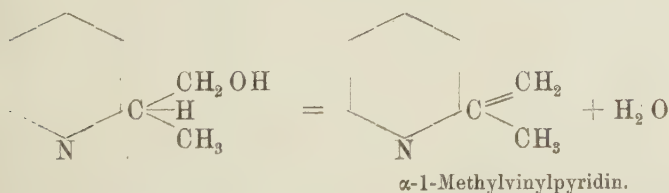
²⁾ Ber. 24,1673.



unter Bildung des α -Lutidylalkins; ferner verbindet sich ein Molekül Base mit zwei Molekülen Formaldehyd



und endlich geht die Reaktion I weiter: es spaltet sich Wasser ab



und es bildet sich das bis jetzt noch unbekannt gewesene α -Methylvinylpyridin.

Darstellung des α -Lutidylalkins.

α -Aethylpyridin wurde gemäss der Vorschriften von Ladenburg und Adam mit der gleichen Menge von 40% Formaldehydlösung in Bombenröhren eingeschlossen und während 11 Stunden auf 160° erhitzt. Der stark rotbraune Röhreninhalt wurde unter Zusatz von nur wenigen Tropfen Natronlauge der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um das nicht in Reaktion getretene Aethylpyridin wieder zu gewinnen. Der Rückstand wurde mit

konz. Natronlauge stark alkalisch gemacht, mit Chloroform mehrfach (6 mal) ausgeschüttelt und die Lösung über festem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde der übrige Teil der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 16 mm. Druck und $126\text{--}131^{\circ}$, bzw. bei nochmaliger Destillation bei 15 mm. Druck und $123\text{--}126^{\circ}$, ging das α -Lutidylalkin fast farblos über. Die Ausbeuten waren gut und betrugen stets 50% des α -Aethylpyridins.

Das Dimethylol α -Aethylpyridin.

Bei jeder ersten Destillation des α -Lutidylalkins war stets ein nicht unbeträchtlicher Rückstand im Kolben zu beobachten. Steigerte man die Temperatur — die Destillationen wurden durch Erhitzen im Metallbade vorgenommen, — so gingen bei 16 mm. Druck bis gegen 170° nur wenige Tropfen über. Bei $173\text{--}178^{\circ}$ destillierte ein sehr zäher, grünlich-gelber Syrup über. Einer nochmaligen Destillation unterworfen, sott dieser unter 13 mm. Druck bei $168\text{--}171^{\circ}$.

Die Base ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften konnte sie selbst nicht analysiert werden. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$ aus den Analysen ihrer Salze, woraus zu folgern war, dass zwei Moleküle Formaldehyd sich mit 1 Molekül α -Aethylpyridin kondensiert hatten.

Das Pikrat.

Die Base wurde in heissem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. In der Kälte schieden sich kleine warzenförmige Kryställchen ab, die abgesaugt, mit kaltem absoluten Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Schmelzpunkt $116\text{--}117^{\circ}$.

Analyse:

0,1617 gr. Substanz gaben:

0,0585 gr. H_2O

0,2710 gr. CO_2

Gefunden:

$C \text{ } \frac{\circ}{\circ} = 45,70$

$H \text{ } \frac{\circ}{\circ} = 4,02.$

Die Formel $(C_9H_{13}NO_2)C_6H_2(NO_2)_3OH$ verlangt

$C \text{ } \frac{\circ}{\circ} = 45,42$

$H \text{ } \frac{\circ}{\circ} = 4,07.$

Das Goldsalz.

Die Base wurde in Salzsäure gelöst und der Lösung Goldchlorid zugegeben. Sofort fiel ein gelbes Oel aus, dass nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Schmelzpunkt $125-126^\circ$.

Die Analyse gab auf die Formel:



stimmende Resultate:

0,1275 gr. Substanz gaben:

0,0491 gr. Au.

Berechnet:

$Au \text{ } \frac{\circ}{\circ} = 38,88$

Gefunden:

38,74

Das Platinsalz

entstand durch Versetzen des Chlorhydrates mit Platinchloridlösung und Eindampfen auf dem Wasserbade. Es schieden sich kleine, rotbraune Krystalle ab, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol und Aether gewaschen. Schmelzpunkt: $153-155^\circ$.

Analyse:

0,1793 gr. Substanz gaben:

0,0436 gr. Pt.

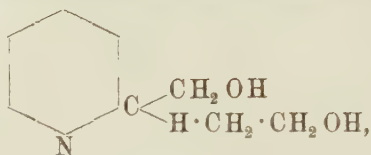
Gefunden: $Pt \text{ } \frac{\circ}{\circ} = 24,32$

Das Salz stimmt auf die Formel

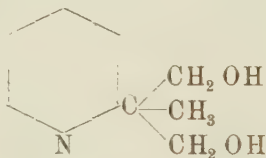
$(C_9H_{13}NOHCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, die 24,41 % Pt verlangt.

Eine genaue Krystallwasserbestimmung dieses Salzes konnte nicht ausgeführt werden, weil das Salz beim Erhitzen auf 120° , bevor Gewichtskonstanz eingetreten war, bereits sich zu zersetzen anfang.

Bezüglich der Konstitution der Base $C_9H_{13}NO_2$ ist zu sagen, dass ihr wahrscheinlich nicht die Formel



sondern die Formel



zukommen wird. Denn Königs¹⁾ hat erkannt, dass, „wenn Pyridin- oder Chinolinderivate sich gegen Form- aldehyd als reaktionsfähig erweisen, diese Fähigkeit nur den an den Ringkohlenstoff gebundenen Methyl-, Methylen- oder Methingruppen, nicht aber weiter entfernt stehenden Gruppen zukommt“. Je nachdem in der reaktionsfähigen Methylgruppe ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch die Methylolgruppe CH_2OH vertreten sind, spricht Königs von Mono-, Di- und Trimethylolverbindungen. Im vorliegenden Falle ist also die Base als „Dimethylol- α -Aethylpyridin“ zu bezeichnen.

Das α -1-Methylvinylpyridin.

Bei der Einwirkung von α -Aethylpyridin und Form- aldehyd hatten Königs und Happe (l. c.) und ebenso

¹⁾ Ber. 34,4325 s. auch Happe, Dissert München. 1903. S. 26

Ladenburg und Adam (l. c.) stets reines α -Aethylpyridin wiedergewonnen. Ich erhielt jedoch anstatt eines konstant siedenden Produktes eine Flüssigkeit, die von 148° , dem Siedepunkt des α -Aethylpyridins, bis gegen 220° übergang und nur in verhältnismässig geringer Menge bei 148° destillierte. Dieses Gemenge wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und in Fraktionen von $148-154^{\circ}$, $154-165^{\circ}$, $165-180^{\circ}$, $180-\text{ca. } 210^{\circ}$ eingeteilt. Bei einer nochmaligen Destillation wurden die Fraktionen von $148-155^{\circ}$, $155-165^{\circ}$, $165-180^{\circ}$, $180-210^{\circ}$ gesondert aufgefangen. Die Fraktion von $165-180^{\circ}$ wurde näher untersucht. Dieselbe gab, in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Pikrinsäurelösung ein schön krystallisiertes Pikrat in blättriger Form, das aus Alkohol viermal umkrystallisiert wurde und schliesslich den Schmelzpunkt: $148-149^{\circ}$ zeigte. Das Pikrat wurde mit konzentrierter Salzsäure fein zerrieben, gegen 48 Stunden stehen gelassen, dann die ausgeschiedene Pikrinsäure abgesaugt, die Base mit konzentrierter Kalilauge in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat, auf dem die übergangene Base schwamm, wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers stieg die Temperatur rasch bis auf 169° , und von da bis 175° ging die Flüssigkeit über. Bei nochmaliger Destillation wurde der zwischen $170-173^{\circ}$ siedende Teil gesondert aufgefangen und analysiert.

0,1559 gr. Substanz gaben:

0,4590 gr. CO_2

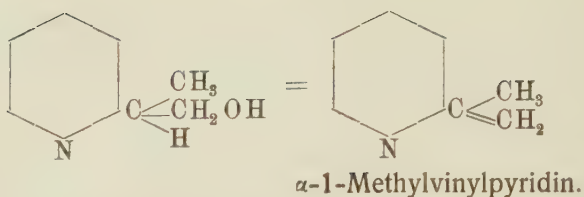
0,1095 gr. H_2O

Gefunden:

$\text{H } \% = 7,80$

$\text{C } \% = 80,29$

Es liegt die Annahme nahe, dass durch Wasserabspaltung sich aus dem α -Lutidylalkin



infolge der längeren Erhitzung sich das α -1-Methylvinylpyridin C_8H_9N gebildet hat. Die Formel C_8H_9N verlangt 80,57 % C und 7,54 % H, während 80,29 % C und 7,80 % H gefunden wurden.

Die Base hat einen Geruch, der an den des α -Vinylpyridins erinnert. Die schwefelsaure Lösung entfärbt $\frac{1}{10}$ n $KMnO_4$ Lösung; die Base muss also Doppelbindungen enthalten. Das spez. Gewicht im Pyknometer bei 15° bestimmt, ist 0,9706.

Das Golddoppelsalz.

Goldchlorid verursachte in der salzsauren Lösung der Base einen kleistrigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen klar löste. Beim Erkalten schieden sich schöne, seidenglänzende, haarfeine Nadeln aus, die bei 135° schmolzen.

Analyse:

0,1226 gr. Substanz gaben;

0,0528 gr. Au

Berechnet auf die Formel:

$(C_8H_9NHCl)AuCl_2$

Au % = 42,95

Gefunden:

43,06.

Das Platindoppelsalz.

entstand nach Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des Chlorhydrates. Erst nach längerem Stehen bildeten sich kleine Krystalle. Schmelzpunkt 163—164°.

0,0632 gr. Substanz gaben:

0,0188 gr. Pt.

Gefunden: 29,76 % Pt,
Die Formel $(C_8N_9NHCl)_2PtCl_4$ verlangt 30,07 %.

Das Pikrat.



wurde in der vorhin angegebenen Weise erhalten.

Stickstoffbestimmung:

0,1582 gr. Substanz gaben 23,3 ccm. N bei 750 mm.
Hg und 26°.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 16,12	16,13

Um den Nachweis zu erbringen, dass die entstandene Base tatsächlich α -Methylvinylpyridin war, wurde sie der Ladenburgschen Reduktionsmethode mit Natrium und sindendem Alkohol unterworfen und so in das bereits von Ladenburg dargestellte Isopropylpiperidin¹⁾ übergeführt. Das durch die Destillation mit Wasserdampf resultierende Destillat wurde mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Das salzsaure Salz, das durch Schmieren stark verunreinigt war, wurde auf dem Tonteller abgestrichen und schliesslich aus Aceton mehrmals umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des salzsauren Isopropylpiperidins liegt nach Ladenburg bei 210°, beobachtet wurde im vorliegenden Falle 209°.

Zu mässig konzentrierter Lösung des salzsauren Salzes wurde Platinchloridlösung zugegeben. Im Vakuum schieden sich kleine orangerote Krystalle ab, die bei 193—194° schmolzen (Schmelzpunkt des Platinsalzes des Isopropylpiperidins nach Ladenburg 193,4°).

Analyse:

0,1032 gr. Substanz gaben:

0,0302 gr. Pt.

Gefunden; Pt % = 29,26.

Die Formel des Platinsalzes des Isopropylpiperidins verlangt 29,31 %.

¹⁾ Ladenburg. Ann. 247,74.

Das Pikrat

entstand durch Zugabe von alkoholischer Pikrinsäurelösung zu der ätherischen Jodidlösung. Es wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 87—89°.

Stickstoffbestimmung:

0,1496 gr. Substanz gaben bei 750 mm. Hg. und 17° 16 ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 11,76	12,24

Der zu hoch gefundene N-Gehalt ist vielleicht auf Verunreinigung von schwer trennbaren Perjodiden zurückzuführen.

Umlagerung des Jodisopropylpyridins.

Löffler¹⁾ machte beim Bromid des

α -Picolylalkins



bezw. des α -Picolylmethylalkins



die Beobachtung, dass diese Körper leicht eine intramolekulare Umlagerung erfuhren und in eine isomere Form übergingen, indem das N-Atom des Pyridinringes fünfwertig wird, das Brom der Seitenkette an den Stickstoff unter Schliessung der Seitenkette nach dem Stickstoff wandert.

Auch hier konnte dieselbe Beobachtung gemacht werden, nur tritt die Umlagerung viel schwerer ein.

Das Jodisopropylpyridin wurde, nachdem es nicht bei längerem Stehen fest geworden war, mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Das Oel war zwar syrupöser und zäher geworden, doch war eine Ausscheidung von festen Teilchen, wie sie in Analogie mit dem Verhalten des Jodids von α -Picolylalkin zu erwarten war, nicht wahrzunehmen. Selbst nach wochenlangem Stehen war eine solche noch nicht eingetreten. Deshalb wurde die

¹⁾ Dissert. Breslau 1903.

Base in ein kleines Röhrchen eingeschmolzen und im Metallbade 7—8 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich kleine Krystalle, die in einem Syrup suspendiert waren. Dieselben wurden auf dem Tonteller abgestrichen. Leider konnte kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, um eine Reinigung derselben zu bewerkstelligen.

Die auf dem Tonteller abgestrichenen Krystalle des Pyridoniumjodides wurden mit frisch gefälltem Chlorsilber mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert, um die Bildung des Chlorides herbeizuführen. Darauf wurde das Halogensilber abgesaugt und die Lösung durch Eindampfen konzentriert.

Auf Zusatz von Platinchloridlösung fiel sofort:

Das Platindoppelsalz

als feines, amorphes, fleischfarbenes Pulver, in Wasser unlöslich, aus, das leicht durchs Filter ging. Es zeigte somit dieselben Eigenschaften wie das von Löffler dargestellte Platinsalz des aus dem α -Picolyalkin erhaltenen Pyridoniumchlorides. Bei 260° war es noch nicht geschmolzen.

Die Analyse ergab auf die Formel: $(C_8H_{10}NCl)_2PtCl_4$ stimmende Resultate.

0,0549 gr. Substanz gaben:

0,0164 gr. Pt.

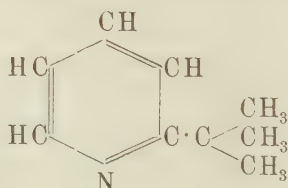
Berechnet:

Gefunden:

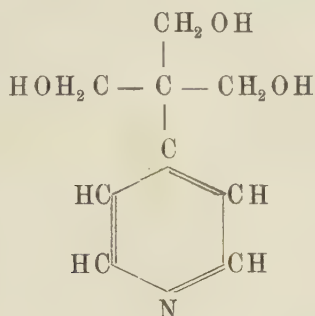
Pt % = 30,07

29,87

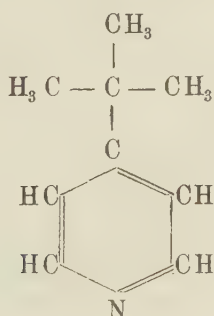
Versuch zur Darstellung des tertiären α -Butylpyridins:



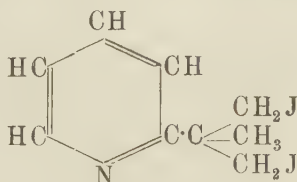
Königs und Happe hatten durch Kondensation von γ -Picolin mit Formaldehyd das Trimethylol- γ -Picolin



erhalten, das sie durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Trijodhydrin überführten. Das Trijodhydrin reduzierten sie nach der Methode von Willstätter mit Jodwasserstoff und Zinkstaub und gelangten auf diese Weise zu dem tertiären γ -Butylpyridin.



In analoger Weise versuchte ich bei dem Dimethylol- α -Aethylpyridin die beiden Hydroxylgruppen durch J zu ersetzen und das entstandene Dijodhydrin



durch Reduktion in das tertiäre α -Butylpyridin zu verwandeln. Indessen wurde beim Erhitzen mit Jodwasserstoff die Erfahrung gemacht, dass nur eine Hydroxylgruppe durch J ersetzbar war, während die andere trotz eines sehr grossen Ueberschusses von Jodwasserstoff unangegriffen blieb, so dass die Darstellung des tertiären Butylpyridins unausführbar war.

7,5 gr. Dimethylol- α -Aethylpyridin wurden mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure in vier Bombenröhren auf 150° 10 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten öffneten sich die Röhren unter sehr starkem Druck; der zugegebene Phosphor war vollständig unter Bildung von Jodphosphoniumkrystallen verschwunden.

Die Verarbeitung wurde in derselben Weise wie beim Jodid des α -Lutidylalkins vorgenommen. Die freie Jodbase, ein fast wasserhelles Oel, hatte einen sehr intensiven und eigenartigen Geruch.

Es musste zunächst festgestellt werden, ob eine oder ob beide Hydroxylgruppen durch J ersetzt worden waren.

Das Platindoppelsalz.

Die Lösung des Chlorhydrates der Jodbase wurde mit Platinchloridlösung versetzt. Es fiel sofort ein Oel aus, das nach einiger Zeit zu kleinen dunkelroten Klümpchen erstarrte. Bei 140° fängt das Platinsalz an sich zu zersetzen und schmilzt unscharf bei 153 - 155°.

Analyse:

0,1670 gr. Substanz gaben:

0,0336 gr. Pt.

Gefunden: $\text{Pt}\% = 20,12$.

Die Formel: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{J} \end{array})_2 (\text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$

verlangt: 20,21% Pt.

Das Golddoppelsalz

wurde erhalten auf Zusatz von Goldchloridlösung als Oel, das erst nach längerem Stehen zu kleinen dunkelroten krystallinischen Gebilden erstarrte. In konz. Salzsäure war es leicht löslich.

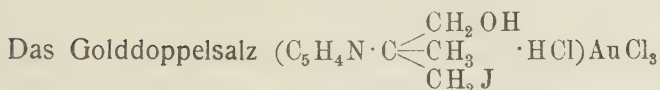
Schmelzpunkt: 89—90°.

Analyse:

0,1908 gr. Substanz gaben:

0,0610 gr. Au.

Gefunden: $\text{Au}^{\circ}/_{\circ} = 31,97$.



verlangt 31,96°/o Au.

Aus den Analysen ergibt sich, dass nur eine Hydroxylgruppe durch J vertretbar ist.

Darstellung des α -Lupetidylalkins¹⁾.

Zur Reduktion des α -Lutidylalkins standen 107 gr. zur Verfügung, die in elf Portionen der Ladenburg'schen Reduktion unterworfen wurden.

Je 10 gr. Lutidylalkin wurden in etwa 150 ccm. heissem absol. Alkohol gelöst und durch einen Tropftrichter schnell auf 40 gr. Natrium, das in einem geräumigen, mit Rückflusskühlern versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt wurde, gegossen. Sobald die Reaktion nachliess, wurde heisser absoluter Alkohol zugegeben, bis fast alles Natrium in Lösung gegangen war. Der mit Wasser versetzte Inhalt wurde von Alkohol befreit, mit Aether mehrfach ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein dicker Syrup. Beim Destillieren desselben stieg das Hg im Thermometer, nachdem nur wenige

¹⁾ Ladenburg und Adam B. 24,1673.

Tropfen unter 100° übergegangen waren, rasch auf 230° . Die grösste Menge ging bis 240° über. Bei nochmaliger Destillation soll die Base zwischen 232 — 234° . Ladenburg und Adam (l. c.) erhielten keine krystallisierten Salze, es gelang mir jedoch das

Goldsalz,

das zuerst in öliger Form ausfiel, zum Erstarren zu bringen.

Schmelzpunkt: 105 — 106° .

Analyse:

0,1245 gr. Substanz gaben:

0,0512 gr. Au.

Berechnet für:

Gefunden:

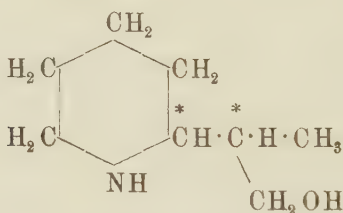
$C_8H_{17}NOHCl \cdot AuCl_3$:

$Au\% = 40,81$.

41,12.

Spaltungsversuch des α -Lupetidylalkins.

Das α -Lupetidylalkin



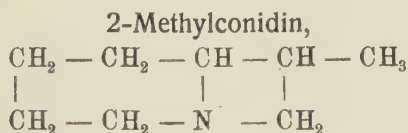
besitzt, wie seine Strukturformel zeigt, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Es sind demnach zwei inaktive und vier aktive Formen desselben möglich. Es wurde deshalb versucht, dasselbe in seine optisch aktiven Komponenten zu spalten. Aequivalente Mengen von Alkin und Kampfersulfosäure in konz. wässriger Lösung wurden zusammengebracht, doch war der entstandene Syrup trotz wochenlangen Stehens im Exsiccator nicht zum Erstarren zu bringen.

Das 2-Methyl-Conidin.

In der Hoffnung, beim Erhitzen von α -Lupetidylalkin zu einem krystallisierten jodwasserstoffsäuren Jodür zu

gelangen, wurde zunächst ein kleiner Teil mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130—135° erhitzt. Indessen hatte sich, wie schon Ladenburg und Adam (l. c.) bemerkten, auch diesmal ein leicht lösliches Jodür gebildet, von dem keine Salze erhalten werden konnten.

Nunmehr wurden die zur Verfügung stehenden 58 gr. des α -Lupetidylalkins mit der sechsfachen Menge konz. Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von rotem Phosphor in Bombenröhren eingeschlossen und 10 Stunden durch auf 130—135° erhitzt. — Das freie Bromid ist ein Oel und gibt nur ölige Salze. — Der Röhreninhalt wurde durch einen Tropftrichter in einen mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben von etwa 3 l Inhalt, der zu $\frac{1}{3}$ mit konz. Kalilauge gefüllt und bereits schon vorher auf dem Wasserbade erwärmt worden war, in dünnem Strahle unter stetem Umschütteln zufließen gelassen. Darauf wurde ungefährl eine Viertelstunde erwärmt. Dabei entstand durch Bromwasserstoffabspaltung das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige



welches aus dem Kolbeninhalt durch Wasserdampf abdestilliert werden konnte. Das Destillat wurde stark alkalisch gemacht und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt.

Zur Reindarstellung der Coniceine waren in früheren Arbeiten die Pikrate benutzt worden. Auch in diesem Falle eignete sich das Pikrat ganz ausgezeichnet zur Reinigung der Base. Die ätherische Lösung wurde mit heisser alkoholischer Pikrinsäurelösung neutralisiert und das sofort ausfallende Pikrat mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 194—195° schmelzen, erhalten. In der Mutterlauge blieb ein öliges Pikrat zurück, dessen freie Base keinen konstanten Siedepunkt aufwies.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Pikrat mit konz. Salzsäure (1:1) fein in einer Reibschale zerrieben und die abgeschiedene Pikrinsäure abgesaugt. Die Base, durch Kalilauge unter starker Kühlung in Freiheit gesetzt, wurde mit Aether aufgenommen und nochmals mit Wasserdampf destilliert, um geringe Mengen von Pikrinsäure, die die ätherische Lösung gelb färbten, zurückzuhalten. Das stark alkalisch gemachte Destillat wurde mit alkoholfreiem Aether mehrmals ausgeschüttelt und die ätherische Lösung der Base mit Aetzkali getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Aethers stieg das Thermometer schnell bis auf 155°. Von 155—160° ging das 2-Methylconidin über, die Hauptmenge bei 158°.

Ausbeute 12.5 gr.

Analyse:

0,2186 gr. Substanz gaben:

0,2350 gr. H₂O

0,6165 gr. CO₂.

Berechnet auf:

C₈H₁₅N.

C% = 76,80

H% = 12,00

Gefunden:

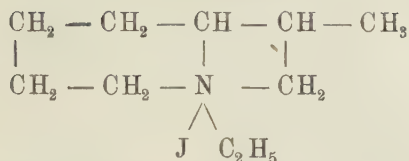
76,91.

11,95.

Die Base erschien als eine farblose Flüssigkeit, welche sich nach längerem Stehen gelblich färbte. Sie besass unangenehmen widerlichen charakteristischen Conicein-geruch. Sie ist sehr giftig. Längeres Arbeiten mit derselben führte Uebelkeit herbei. In Wasser war sie schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Gegen Kaliumpermanganatlösung zeigte sie sich beständig, musste also gesättigt sein. Da sie nur ein Molekül Jod-äthyl addierte (s. unten), musste sie auch tertiär sein. Aufgrund dieses Verhaltens und ihrer Bildungsweise konnte ihr nur obige Konstitutionsformel zukommen.

Das spez. Gewicht im Pyknometer bestimmt, war $d_{15}^{15} = 0,8946$.

Das Jodäthylat.



Zum Nachweis der tertiären Natur der Base wurde Jodäthyl an sie angelagert. Die absolut alkoholische Lösung der Base wurde mit Jodäthyl versetzt, und mit Aether das Jodäthylat als weisses, voluminöses, krystallinisches Pulver gefällt. Nach mehrtägigem Stehen wurde abgesaugt. In Wasser und Alkohol war das Jodäthylat sehr leicht löslich. Allmählich trat Gelbfärbung ein.

Schmelzpunkt: 169°.

Jodbestimmung nach Carius:

0,1356 gr. Substanz gaben:

0,1135 gr. Ag J

Gefunden: $\text{J}^0/\text{o} = 45,22$.

Die Formel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ verlangt 45,12°/o J, wohingegen die Formel: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ 40,94°/o erfordern würde.

Ein Teil des Jodäthylates wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber auf dem Wasserbade digeriert, um es in das Chloräthylat zu verwandeln. Von dem Chloräthylat wurde das Platinsalz hergestellt. Dasselbe bildete kleine orangefarbene Krystalle, die bei 185—187° schmolzen.

Analyse:

0,1160 gr. Substanz gaben:

0,0315 gr. Pt.

Gefunden: 27,15°/o Pt.

Die Formel $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ verlangt 27,21°/o Pt.

Das Platindoppelsalz



entstand durch Zugabe von Platinchloridlösung zu mässig konzentrierter Lösung des Chlorhydrates. Es schossen allmählich Krystalle an, die sich zu federartigen Büscheln anordneten.

Schmelzpunkt: 197—199°.

Analyse:

0,1284 gr. Substanz gaben:

0,0379 gr. Pt

Gefunden:

Pt % = 29,51

Berechnet:

29,52

Das Golddoppelsalz



wurde erhalten durch Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates als kleistriger, amorpher Niederschlag, der sich in heissem Wasser löste und beim Erkalten in kleinen, goldgelben, seidenglänzenden Nadeln ausschied.

Schmelzpunkt: 150—151°.

Analyse:

0,1321 gr. Substanz gaben:

0,0561 gr. Au

Berechnet

Au % = 42,39

Gefunden:

42,47

Das Quecksilberdoppelsalz.

Auf Zusatz von viel konzentrierter Sublimatlösung zur salzsauren Lösung der Base entstand ein weisser, körniger, sehr schwerer Niederschlag.

Schmelzpunkt 205—206°.

Das Pikrat

bildet wie oben erwähnt, perlmutterglänzende Blättchen
Schmelzpunkt 194—195°.

Stickstoffbestimmung.

0,1100 gr. Substanz gaben bei 23° und 756,7 mm.
Druck 15,3 ccm. N.

Berechnet:

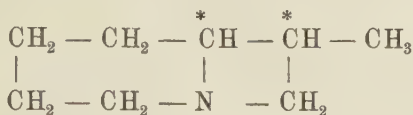
N % = 15,82

Gefunden:

15,61.

Spaltung des 2-Methylconidins.

Das 2-Methylconidin besitzt, wie seine Strukturformel zeigt



2 asymmetrische Kohlenstoffatome und kann daher in 2 Racemformen auftreten. Der verhältnismässig konstante Siedepunkt der Base wie der glatte Schmelzpunkt ihrer Salze berechtigten von vornherein zu der Annahme, dass nur eine Form entstanden sei, und die andere sich nur in geringer Menge gebildet haben könnte.

Die zur Bildung des Bitartrats nötige Menge von d-Weinsäure (auf 10,977 gr. Base 13,1724 gr.) wurde in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung allmählig mit der Base versetzt. Es fiel sofort das weinsaure Salz aus, das durch scharfes Absaugen von dem Syrup getrennt wurde.

Die Base wurde mit reiner Natronlauge in Freiheit gesetzt, von der Lauge abgehoben und über Kali getrocknet. Im Lippich'schen Halbschattenpolarimeter wurde im 0,5 dm - Rohr der Winkel $\frac{\alpha}{2} = -1.47^\circ$ abgelesen.

Nach nochmaligem Ansetzen mit d-Weinsäure, konnte der Winkel $\frac{\alpha}{2} = -3.36^\circ$, beim dritten Male der Winkel

$\frac{\alpha}{2} = -5.75^\circ$ beobachtet werden. Nachdem der Schmelzpunkt des d-Bitartrates von anfangs 91° bis auf $93-94^\circ$ schliesslich heraufgegangen war und sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte, wurde die Base abgeschieden und zeigte einen Winkel $\frac{\alpha}{2} = -7.66^\circ$, woraus sich

$$[\alpha]_{17}^D = -17.13^\circ \text{ ergab.}$$

Analyse des lufttrocknen d-weinsauen Salzes:

0,1160 gr. Substanz gaben:

0,1964 gr. CO_2

0,0857 gr. H_2O

Daraus berechnet:

$\text{C } \frac{\circ}{\circ} = 46,17$

$\text{H } \frac{\circ}{\circ} = 8,20$

Die Formel: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NC}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt:

$\text{C } \frac{\circ}{\circ} = 46,30$

$\text{H } \frac{\circ}{\circ} = 8,12$

Das Platinsalz

entstand sofort durch Zugabe von konzentrierter Platinchloridlösung zu der konzentrierten Lösung des Chlorhydrates.

Schmelzpunkt: $197-198^\circ$.

Analyse:

0,1191 gr. Substanz gaben:

0,0350 gr. Pt

Berechnet:

Gefunden:

$\text{Pt } \frac{\circ}{\circ} = 29,52$

29,38

Das Goldsalz

glich dem der racemischen Base; es schmolz ebenfalls bei $150-151^\circ$.

Analyse:

0,1554 gr. Substanz gaben:

0,0657 gr. Au

Berechnet:

Gefunden:

$\text{Au } \frac{\circ}{\circ} = 42,39$

42,27

Die aus dem Syrup des Bitartrats abgeschiedene Base zeigte den Winkel $\frac{\alpha}{2} = +4,81^\circ$. Sie wurde mit l-Weinsäure angesetzt; es krystallisierte sofort das l-weinsaure Salz aus, das nach dem Umkrystallisieren denselben Schmelzpunkt $93-94^\circ$ wie das d-weinsaure Salz

der l-Base zeigte. Im Polarimeter wurde bei 8° C. im 0,3 dm-Röhrchen der Winkel 4.283° bestimmt, aus dem sich

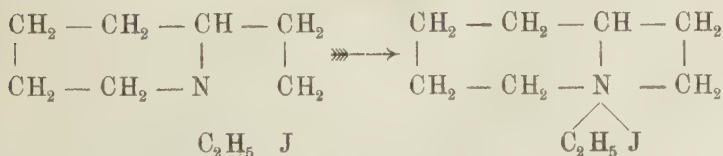
$$[\alpha]_{\frac{D}{8}}^D = 16^\circ$$

ergab.

Platin- wie Goldsalz der d-Base glichen den entsprechenden Salzen der l-Base und der i-Base und zeigten dieselben Schmelzpunkte.

Da drei Derivate des Conidins, das 1-Methylconidin, das 2-Methylconidin und das 1-Aethylconidin, bekannt waren, schien es interessant, die Darstellung des Conidins selbst zu versuchen. In Analogie mit dem Verhalten, von dem halogenierten α -Pipicolylmethylalkin, α -Lupetidylalkin, α -Pipicolyläthylalkin durch Halogenwasserstoffabspaltung in die entsprechenden tertiären bicyklischen Basen überzugehen, war bereits schon früher der Versuch unternommen worden¹⁾, über das α -Pipicolylalkin zum Conidin zu gelangen, ein Versuch, der indessen nicht zu der gewünschten Base geführt hatte.

Ich versuchte nun, auf andere Weise die Darstellung des Conidins durchführen zu können, indem ich von folgender Ueberlegung ausging. Das Ladenburg'sche N-Aethylpipicolylalkin, mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt, müsste eine Jodbase liefern, die in freiem Zustande die gleiche Umlagerung erleiden würde, wie sie Löffler an dem Jodid des α -Picolyl- und α -Picolylmethylalkins festgestellt hatte. Dieses Umlagerungsprodukt

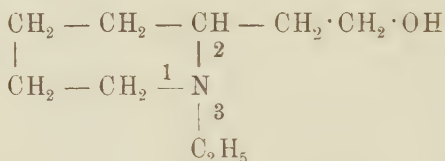


¹⁾ Löffler, Dissert. Breslau 1903.

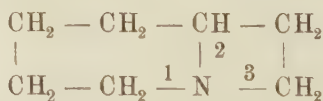
würde aber nichts anderes sein als das Jodäthylat des Conidins. Glückte es nun weiter, in geeigneter Weise Jodäthyl abzuspalten, so würde schliesslich das freie Conidin resultieren müssen.

Neben der Synthese des freien Conidins schienen noch folgende Ueberlegungen stereochemischer Natur von Interesse zu sein:

Das N-Aethyl- α -Pipicolylalkin enthält in α -Stellung zum Stickstoff ein asymmetrisches C-Atom. Durch die intramolekulare Umlagerung geht das ursprüngliche dreiwertige N-Atom in ein asymmetrisches fünfwertiges N-Atom über. Es mussten somit, wie aus dem theoretischen Teile dieser Arbeit hervorgeht, zum mindesten zwei inaktive racemische Formen existenzfähig sein. Bezeichnen wir in der Formel des N-Aethyl- α -Pipicolylalkins



die beiden dem Piperidinringe angehörigen Valenzen des Stickstoffs als 1. und 2., ferner die mit der Aethylgruppe abgesättigte freie Valenz als 3., so muss nach Schliessung des Ringes die dem Vierring angehörige Valenz als die 4. bezeichnet werden, falls man die elektronegative Valenz des Stickstoffs immer als die 5. betrachten will. Gelänge nun durch Abspaltung von Halogenalkyl die Darstellung des bicyklischen tertiären Conidins,



so gehört neben der unverändert gebliebenen 1. und 2. Valenz die 3. Valenz nunmehr dem 2. Ringsystem an, wodurch alle drei Valenzen in vollkommen stabiler Lage

festgelegt sind, so dass ein Austausch derselben, wie es vielleicht bei den von Wedekind benutzten tertiären Aminen möglich ist, hier ohne tief gehende Zerstörung des Systems ausgeschlossen erscheint. Durch Anlagerung von Halogenalkyl musste man nunmehr zu einer chemisch gleichen Ammoniumverbindung gelangen, in welcher jedoch die Aethylgruppe die 4. Valenz absättigt. Und so war es immerhin möglich inaktive stereomere Verbindungen zu erhalten.

Tatsächlich glückte es nun sehr leicht, die halogenhaltige Base durch Ringschluss in die Ammoniumverbindung überzuführen, bei dem Versuche dagegen, bei höherer Temperatur Halogenäthyl abzuspalten, zeigte es sich, dass durch Sprengung des Vierringes wiederum Halogenbase entstand. Dadurch, dass die Reaktion in diesem Sinne verlief, war natürlich eine Entscheidung der zuletzt aufgeworfenen Frage illusorisch.

Indessen wurden folgende auffallende Tatsachen beobachtet. Die Halogenbase liess sich wiederum durch Kochen in alkoholischer Lösung in eine Halogenammoniumverbindung überführen, deren Platinsalz einen um ca. 15° höheren Schmelzpunkt als das Platinsalz des durch erstmalige Umlagerung erhaltenen Halogenäthylates aufwies. Aber nicht nur die Platinsalze der Ammoniumverbindungen, sondern auch die Chloroplatinate der freien Halogenbasen zeigten eine Differenz in ihren Schmelzpunkten, trotzdem die Analysen stimmende Resultate gaben.

Ob diese auffällige Erscheinung nur auf Dimorphismus zurückzuführen ist, oder aber im Sinne der Ladenburg'schen Theorie vom asymmetrischen dreiwertigen Stickstoff zu erklären wäre, wird einer weiteren genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse in Anbetracht der Wichtigkeit dieser Frage vorbehalten. Im Sinne der letzten Erklärung wäre anzunehmen, dass im Momente der Aufsprengung des Ringes durch die Steigerung der intramolekularen Bewegung leicht eine Verschiebung der mit der Aethylgruppe gesättigten Valenz in die stabilere Form

eintrete, ein Vorgang ganz ähnlicher Art, wie er ja in jüngster Zeit von Ladenburg bei der Umwandlung des Isoconiins in Coniin angenommen wird.

Darstellung des N-Aethyl- α -Pipicolylalkins¹⁾.

87 gr. α -Pipicolylalkin, die durch die Ladenburgsche Reduktion von 180 gr. α -Picolylalkin erhalten worden waren, wurden nach Ladenburg's Vorschrift in gleichem Volumen Wasser gelöst und mit einer Lösung von 870 gr. äthylschwefelsaurem Kalium in etwa 1700 gr. Wasser im lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt. Am zweiten Tage wurden nochmals 100 gr. in 200 gr. Wasser und am dritten Tage 200 gr. in 400 gr. Wasser gelöst, zugegeben. Am Ende des vierten Tages war die Flüssigkeit nunmehr nur noch schwach alkalisch. Nach dem Ansäuern mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wurde sie mit Aether ausgeschüttelt, um ihr einen nach Phenol riechenden Körper zu entziehen. Darauf wurde die Lösung stark alkalisch gemacht, und ihr die Base durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether (6 mal) entzogen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Base mit Natriumnitrit (20 gr.) und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, um das unverändert gebliebene α -Pipicolylalkin in das Nitrosamin überzuführen und es von der gebildeten tertiären Base auf diese Weise zu trennen. Das in nur geringer Menge vorhandene Nitrosamin wurde mit Aether aus der sauren Lösung entfernt. Aus der stark alkalischen Lösung wurde schliesslich die freie Base durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether aufgenommen, über Pottasche getrocknet und fraktioniert.

Nach dem Abdampfen des Aethers stieg das Quecksilber des Thermometers rasch; bei 232—234°, dem von Ladenburg angegebenen Siedepunkte, ging schliesslich die Hauptmenge über.

Ausbeute 54 gr.

¹⁾ Ladenburg, Ann. 301, 137.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf N-Aethyl- α -pipekolyllalkin.

4 gr. des Alkins wurden mit etwa der sechsfachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas rotem Phosphor eingeschlossen und 10 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren wurde mit Wasser versetzt, doch fiel nicht das bromwasserstoffsaure Salz aus. Nunmehr wurde auf dem Wasserbade erwärmt und wiederholt Alkohol zugegeben, um die Bromwasserstoffsäure zu verjagen. Nach dem Erkalten wurde der zähe Syrup mit absolutem Alkohol angerührt, worauf das Bromhydrat ausfiel, das sofort abgesaugt wurde. Aus Aceton erhält man beim Umkrystallisieren kleine, feste, warzenförmige Gebilde, die bei 172° schmelzen.

Analyse:

0,1836 gr. Substanz gaben:

0,2390 gr. CO₂

0,1092 gr. H₂O

Berechnet auf:

C₉H₁₉NBr₂:

C^o/_o = 35,85

H^o/_o = 6,37

Gefunden:

35,50

6,65

Das Platinsalz des N-Aethyl- α -Bromäthylpiperidins.



In einem kleinen Schütteltrichter wurde ein Teil des Bromhydrates mit Aether und konz. Sodalösung übergossen. Das freigewordene Bromid wurde sofort von dem Aether aufgenommen. Zu der ätherischen Lösung wurde verdünnte Salzsäure zugegeben, und der Aether verdunstet. Nach dem Zusatz von Platinchloridlösung schieden sich im Vakuum kleine Krystalle aus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 165—166°, nachdem die Substanz vorher zusammengesintert ist.

Analyse:

0,1441 gr. Substanz gaben:

0,0333 gr. Pt.

Berechnet:

Pt% = 22,92.

Gefunden:

23,10.

Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf N-Aethyl- α -Pipicolylalkin.

50 gr. des Alkins mit 300 gr. rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor in Bombenröhren eingeschlossen, wurden 10 Stunden lang auf 130—135° erhitzt. Der Phosphor war fast vollständig verschwunden, und die Röhren zeigten beim Oeffnen grossen Druck. Aus dem mit Wasser versetzten Inhalt der Röhren fiel das Jodhydrat als wasserhelles Oel aus, das nach geraumer Zeit schliesslich erstarrte. Aus der Mutterlauge, die auf dem Dampfbad eingeeengt wurde, schieden sich wiederholt neue Mengen aus. Aus Alkohol wurde das Jodhydrat in Form von kleinen verfilzten Nadeln erhalten, die bei 165—166° schmolzen, nachdem vorher Bräunung derselben eingetreten war.

Analyse:

0,1332 gr. Substanz gaben:

0,1350 gr. CO₂

0,0586 gr. H₂O

Berechnet auf:

C₉H₁₉NJ₂

C% = 27,34

H% = 4,86

Gefunden:

27,57

4,92

Jodbestimmung nach Carius:

0,1193 gr. Substanz gaben:

0,1430 gr. AgJ

Berechnet:

J% = 64,81

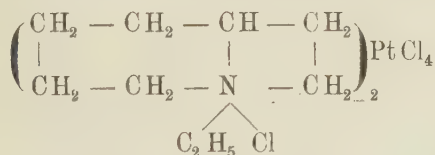
Gefunden:

64,77

Bei dem Versuch, das Platinsalz (C₉H₁₈NJHCl)₂PtCl₄ darzustellen, wurde Platinchlorid sofort reduziert.

Um zum Conidin oder vielmehr zunächst zu seinem Jodäthylat zu gelangen, musste die Umlagerung der freien Jodbase vorgenommen werden. Das Jodhydrat wurde unter Kühlung bei gleichzeitiger Anwesenheit von alkohol-freiem Aether mit konzentrierter Sodalösung zerlegt. Die ätherische Lösung wurde in einem zweiten Schütteltrichter etwa 10 Minuten lang mit zerkleinerten Stücken von Pottasche geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des grössten Theiles des Aethers wurde mit absolutem Alkohol mehrere Stunden gekocht. Auf Zusatz von trockenem Aether fiel das Jodäthylat sofort als weisses Krystallpulver aus. Es war äusserst leicht zerfliesslich und konnte deswegen nicht näher untersucht werden. Der Alkohol wurde abgedunstet, das syrupartige Jodäthylat mit Wasser versetzt und mit frisch gefälltem Chlorsilber im Ueberschuss zwei Tage lang auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Absaugen des Halogensilbers wurde nochmals mit Chlorsilber digeriert, und schliesslich die vom Halogensilber abfiltrirte Flüssigkeit eingengt.

Das Platinsalz des Chloräthylates des Conidins.



Platinchloridlösung verursachte in der alkoholischen Lösung des Chloräthylates einen in Alkohol schwer löslichen Niederschlag, der sich jedoch auf Zusatz von Wasser beim Erwärmen löste und beim Erkalten dunkelrote Krystalle ausschied.

Das Platinsalz schmilzt bei 178° unter vorheriger Zersetzung.

Analyse:

0,1828 gr. Substanz gaben:

0,0519 gr. Pt

Berechnet auf:	Gefunden:
$(C_9H_{18}NCl)_2PtCl_4$	
Pt % = 28,32	28,38

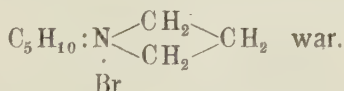
Engte man die konzentrierte wässrige Lösung des Chloräthylates weiter ein, so reagierte sie, die anfangs vollkommen neutral war, basisch, ein Umstand, der darauf hinzudeuten schien, dass bereits die Abspaltung von Chloräthyl und Bildung des Conidins vor sich ging. Mit wenig Alkohol wurde sie in einem kleinen Destillierkolben gespült, dessen in der Mitte rechtwinklig umgebogenes Kondensationsrohr in einen kleinen Schütteltrichter mündete. Dieser Trichter tauchte in eine mit mässig konzentrierter Salzsäure beschickte Saugflasche, die mit der Saugpumpe verbunden war. Zunächst wurde auf dem Wasserbade im Vakuum erwärmt. Der Kolbeninhalt wurde fester und zäher, bis sich allmählig zwei Schichten bildeten, von denen die obere eine leicht bewegliche, hellgelbe Flüssigkeit war. Durch die durchgesaugte Luft wurden geringe Mengen dieser Flüssigkeit mitgerissen, die sich sofort in der Salzsäure unter Nebelbildung auflösten. Nunmehr wurde stärker und zwar im Paraffinbade erwärmt. Als die Temperatur desselben 165—170° betrug, ging bei etwa 65 mm. Druck verhältnismässig konstant eine Base über, die sich in der Salzsäure sofort auflöste. Die salzsaure Lösung wurde mit konzentrierter Sodalösung zerlegt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei eine Base überging, die sich am Boden absetzte. Das Destillat, wurde mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung über geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem langsamen Abdestillieren des Aethers wurde zunächst versucht, bei gewöhnlichem Druck zu destillieren. War tatsächlich Conidin entstanden, so musste sein Siedepunkt in Uebereinstimmung mit denen seiner bis jetzt bekannten Homologen bei etwa 150—160° liegen. Doch bis zu 180° Aussentemperatur war noch nichts übergegangen, und so wurde deshalb die Destillation schliesslich im Vakuum vorgenommen.

Bei 26 mm. Druck und 119—120° und bei nochmaliger Destillation bei 10 mm. Druck und 109—110° ging die Base konstant über.

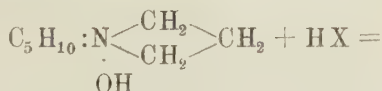
Sie erwies sich bei einer vorgenommenen Prüfung wider alles Erwarten als stark halogenhaltig. Conidin konnte also auf keinen Fall vorliegen, und es musste die Annahme gemacht werden, dass die Reaktion nicht in der gewünschten Weise verlaufen war.

Eine Deutung, in welchem Sinne sie eingetreten sein konnte, sei im folgenden gegeben:

Vor einigen Jahren hatten Gabriel und Stelzner¹⁾ gezeigt, dass das aus Piperidin und γ -Chlorpropylphenoläther $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ erhältliche Phenoxypropylpiperidin, $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{NCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{OC}_6\text{H}_5$ durch Bromwasserstoffsäure bei 100° unter Abspaltung von Phenol in das Bromhydrat des N- γ -Brompropylpiperidins, $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3\text{Br}$, übergeht. Das freie, ölige, ätherlösliche Brompropylpiperidin lagerte sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in ein festes, ätherunlösliches Produkt um, das nach seinen Eigenschaften Trimethylenpiperilium

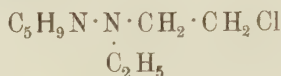


Die freie Ammoniumbase besass die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Eindampfen mit überschüssiger Brom- bzw. Chlorwasserstoffsäure unter Einlagerung von Halogenwasserstoff den Trimethyleniminring wieder aufzuspalten und sich in das ursprüngliche Halogenpropylpiperidin wieder zurückzubilden.



¹⁾ Ber. 29,2388. s. auch Gabriel u. Colman. Ber. 39,2875.

In ganz übereinstimmender Weise hat nun im vorliegenden Falle durch das Erwärmen auf 170° nicht Abspaltung des Chloräthyls sondern vielmehr Sprengung des gebildeten Vierringes unter Regenerierung des N-Aethyl- α -Chloräthylpiperidins



stattgefunden.

Analyse:

0,1903 gr. Substanz gaben:

0,4334 gr. CO_2

0,1887 gr. H_2O

Berechnet auf:

Gefunden:



C % = 61,54

62,11

H % = 10,35

11,01.

Der zu hohe C- und H-Gehalt ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass beim Füllen der kleinen Verbrennungskugel bereits Zersetzung der Base eintrat.

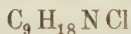
Chlorbestimmung nach Carius:

0,1600 gr. Substanz gaben:

0,1326 gr. AgCl .

Berechnet auf:

Gefunden:



Cl % = 20,23

20,49

Spec. Gewicht der Base im Pyknometer bei 15° bestimmt ist 0,9964.

Das Platindoppelsalz



fiel beim Zusatz von Platinchlorid zu der stark konzentrierten Lösung des Chlorhydrates und lieferte beim Umkrystallisieren sehr schöne, gut ausgebildete, taflige Krystalle.

Schmelzpunkt: 168—170°.

0,1356 gr. Substanz gaben:

0,0349 gr. Pt

Berechnet:

Pt % = 25,61

Gefunden:

25,74

Das Golddoppelsalz



Dasselbe entstand durch Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des Chlorhydrates und fiel zunächst in öligter Form aus. Schliesslich erstarrte es. Im warmen Wasser war es ziemlich schwer löslich und krystallisierte aus demselben in kleinen Nadeln aus.

Schmelzpunkt: 109—110°.

0,1494 gr. Substanz gaben:

0,0568 gr. Au

Berechnet:

Au % = 38,25

Gefunden:

38,02

Bei längerem Stehen färbte sich das N-Aethyl- α -Chlor-äthylpiperidin gelblich, es trat Trübung ein, und schliesslich setzte sich am Boden ein dunkel gefärbtes Oel ab. Kocht man in alkoholischer Lösung mehrere Stunden, so trat von neuem Ringschluss ein, das Chlor wanderte wieder zum Stickstoff und es entstand ein Chloräthylat, wie die mit Aether herbeigeführte Fällung bewies. Wegen der Zerfliesslichkeit desselben konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden. Das Platinsalz zeigte einen Schmelzpunkt, der viel höher als der des Platinsalzes des zuerst gewonnenen Chloräthylates lag. Es schmolz bei 192—193°, während dieses bereits bei 178° geschmolzen war.

Analyse:

0,0716 gr. Substanz gaben:

0,0201 gr. Pt

Berechnet:

Pt % = 28,32

Gefunden:

28,07

Das bromwasserstoffsäure Salz des N-Aethyl- α -Brom-äthylpiperidins wurde mit Natriumcarbonatlösung zerlegt, das freie Bromid mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Salzsäure versetzt. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde auf dem Wasserbade mit frisch gefälltem Chlorsilber digeriert und schliesslich nach dem Erkalten das Halogensilber abgesaugt. Auf diese Weise musste man eine Lösung des Chlorhydrates des N-Aethyl- α -Chloräthylpiperidins erhalten. Zu der eingengten Lösung desselben wurde Platinchlorid zugegeben. Im Vakuum über Schwefelsäure schieden sich kleine dunkelrote, etwas weiche Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 161--163° lag, während das Platinsalz des durch Aufspaltung des ersten Chloräthylates erhaltenen N-Aethyl- α -Chloräthylpiperidins bei 168—170° geschmolzen war.

Analyse :

0,1529 gr. Substanz gaben:

0,0396 gr. Pt

Berechnet:

Pt % = 25,60

Gefunden:

15,70

Da nicht mehr genügend Material vorhanden war, um diese auffälligen Erscheinungen näher zu untersuchen, mussten vorläufig die Untersuchungen leider abgebrochen werden. In Anbetracht der Wichtigkeit der aufgeworfenen Frage werden indessen eingehendere Prüfungen vorbehalten.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Grosse, evangelischer Konfession, wurde am 15. Januar 1883 zu Breslau, als Sohn des Kaufmanns Louis Grosse und seiner Ehefrau Martha geb. Baenitz geboren.

Von Ostern 1889 besuchte ich mit halbjähriger Unterbrechung das hiesige Realgymnasium zum heiligen Geist, das ich Ostern 1902 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich an der hiesigen Universität dem Studium der Naturwissenschaften speziell der Chemie zu widmen.

Am 20. Oktober 1904 bestand ich das Verbands-examen. Seit dem 1. Oktober 1906 bin ich als Assistent am chemischen Institut der Universität tätig. Das Examen rigorosum bestand ich am 16. Januar 1907.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Freudenthal, Herz, Hintze, Ladenburg, Lummer, O. E. Meyer, Neumann, Sachs, Sombart.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.

Thesen.

1. Die einzige bei asymmetrischen Ammoniumverbindungen bisher mit Sicherheit beobachtete Isomerie ist die optische.
 2. Der Weisstein des Jordansmühler Nephritvorkommens ist als metamorphosiertes Spaltungsprodukt des gabbroiden Magmas aufzufassen.
 3. Die Annahme eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms wird durch die Existenz des Triphenylmethyls nicht erforderlich.
-

